

# 気相表面重合法による固体表面特性の微細設計と制御

著者	五味 慧
その他のタイトル	Fine Designing and Control of Surface Characteristics by Vapor-Phase Assisted Surface Polymerization
学位授与年度	平成28年度
学位授与番号	17104甲生工第283号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10228/00006697">http://hdl.handle.net/10228/00006697</a>

九州工業大学大学院生命体工学研究科

平成 28 年度 博士学位論文

気相表面重合法による  
固体表面特性の微細設計と制御

平成 29 年 3 月

五味 慧

## 目次

第1章 緒言	1
第1節 はじめに	1
第2節 気相重合法	1
第3節 気相表面重合	3
第4節 気相重合のリビング性	4
第5節 気相重合法の可能性	5
第6節 気相表面重合技術の具体的な応用展開	5
第7節 気相表面重合の課題	6
第8節 本研究の目的	7
第2章 気相表面重合の光制御	10
第1節 はじめに	10
第2節 光気相重合法を用いた機能性描画デザイン	11
第1項 試薬	11
第2項 光を用いた気相重合法	11
第3項 分析	12
第3節 蛍光観察による重合の確認	13
第4節 光気相重合挙動の検討	15
第1項 スポット重合による光気相重合の速度評価	15
第2項 ラインパターンフォトリソマスクを用いた積層量の評価	15
第5節 光気相重合生成物の分析	18
第6節 各種モノマーの光気相重合	23
第1項 試薬	23
第2項 光を用いた気相重合法	23
第3項 分析	23
第4項 各種モノマーの重合性	24
第5項 光気相重合ポリアクリル酸 (Poly(acrylic acid) : PAA) の特性評価	24
第7節 X-Y ステージを用いた光気相重合による描画	26
第1項 実験方法	26
第2項 光気相重合による線状デザインの描画結果と考察	27
第8節 総括	29
第3章 気相表面重合による共重合特性	30

第1節	はじめに	3 0
第2節	気相表面共重合による反応性比の算出方法	3 1
第1項	モノマー反応性比	3 1
第2項	具体的なモノマー反応性比の算出方とその問題点	3 3
第3項	改良されたモノマー反応性比の算出法 YIO-NLLS 法	3 4
第3節	液相重合による反応性比の導出	3 5
第1項	試薬	3 5
第2項	実験方法	3 5
第3項	液相共重合における共重合体ユニット組成の算出	3 6
第4項	液相共重合における重合率の算出	3 8
第5項	液相共重合におけるモノマー反応性比の算出	3 9
第6項	考察	4 1
第4節	気相重合によるモノマー反応性比の導出	4 2
第1項	試薬	4 2
第2項	共重合実験	4 2
第3項	仕込みモノマー組成の算出	4 4
第4項	検量線の作成	4 4
第5項	気相表面共重合における共重合体中のモノマーユニット組成の算出	4 9
第6項	気相表面共重合におけるモノマー反応性比の算出	5 0
第5節	総括	5 3
第4章	異種界面接着のためのセルロース繊維表面での気相表面共重合	5 4
第1節	はじめに	5 4
第1項	セルロースナノファイバー	5 4
第2項	セルロースナノファイバーの応用	5 5
第3項	セルロース表面の化学的改質	5 5
第2節	気相表面共重合によるセルロース表面の改質	5 7
第1項	試薬	5 7
第2項	常圧モノマーガスフロー法による共重合	5 7
第3項	分析	5 8
第4項	開始剤 AIBN を用いたセルロース表面でのアクリル酸とアクリル酸 ブチルの気相表面共重合	5 9
第5項	気相表面処理セルロースと樹脂との複合体	6 7
第6項	開始剤 BPO を用いたセルロース表面でのアクリル酸とアクリル酸 ブチルの気相表面共重合	7 2

第7項 気相表面処理セルロースと樹脂との複合体	7 7
第3節 総括	8 1
第5章 結言	8 2
第1節 研究結果のまとめ	8 2
第2節 結論	8 3
第3節 今後の課題と提言	8 3
研究成果一覧	8 4
公表論文	8 4
参考公表論文	8 4
学会発表	8 4
受賞歴	8 6
謝辞	8 7

## 第1章 緒言

### 第1節 はじめに

材料表面の構造や機能を自由に制御する技術は、その耐摩耗性<sup>1</sup>、耐候性<sup>2</sup>・耐食性<sup>3</sup>、親・疎水性<sup>4</sup>などの制御を目的とし、マイクロエレクトロニクス<sup>5</sup>、光学デバイス<sup>6</sup>など、さまざまな分野に応用可能な重要な技術である。表面改質法としては、物理蒸着法

(physical vapor deposition : PVD) や化学蒸着法 (chemical vapor deposition : CVD) が一般的に知られており、いずれもドライプロセスである。PVD は材料の表面を真空蒸着やプラズマを用いるスパッタリング、イオンプレーディングなど物理的手法を用いて表面改質する方法である。一方、CVD は、目的物を構成する元素を含んだ1種あるいは2種以上からなる化合物・単体のガスを基盤上に供給し、気相中あるいは基盤表面での化学反応によって表面に薄膜を形成し改質する方法である。近年では、PVD、CVD の両方を利用したプラズマ CVD<sup>7</sup>、反応性イオンプレーディングなども利用されている<sup>8,9</sup>。

物質表面において重合処理を施すことによって機能を付加する研究は広く行われている。重合による表面改質や薄膜形成は、重合技術の発達に伴い機能性選択の幅が非常に広くなり、今後大きな期待がもたれている。例えば、光を用いた重合により鉄やチタン、ポリジメチルシロキサン (PDMS) など様々な基盤へのポリドーパミン (PDA) コーティングを行い、さらにその PDA コーティング上で様々な重合処理による機能化が可能である<sup>10</sup>。また、酸化グラフェン上でカチオン重合によるスチレンおよびスチレン-イソブレン共重合体の形成<sup>11</sup>、電気化学的に制御される原子移動ラジカル重合 (eATRP) によるガラス表面でのイソプロピルアクリルアミド (NIPAm) の重合<sup>12</sup>、アクリル酸ならびにジエチレングリコールジメチルエーテルによるプラズマ表面重合<sup>13</sup>など、様々な原料と表面重合法を組み合わせることにより、電子デバイスや医療デバイスと幅広い分野への応用展開が期待されている。

### 第2節 気相重合法

高分子を原料モノマーから合成するのに、そのモノマーが気体状態で供給されて重合を行う方法を気相重合という。例えば、重合開始剤あるいは触媒は、最初に少量の液相に分散していたり、シード上に担持したり、あるいはモノマー同様にガス／ミスト状で供給したりできるが、重合が進行すると重合体が析出し、その重合体表面で気相重合を進行させる。析出した重合体は流動床として機能し、モノマーガスと攪拌混合する方法で行われる。気相重合においては、反応のために溶媒や水を極力使わない溶剤フリープロセスであり、その分離や回収のための装置が不要となる点がこの方法の一つの利点である。従来、一般的に用いられてきた液相重合や塊状重合、乳化重合に比べ、廃棄物を出さず、環境負荷の少ない重合方法である。

代表的な気相重合プロセスとして、ポリエチレンやポリプロピレンの製造方法がある。

ポリエチレンとポリプロピレンは、現在世界でそれぞれ年間約 8000 万トンおよび約 5000 万トンも生産（2011 年実績）<sup>14</sup>されており、日常生活においてかかせない代表的プラスチックである。ポリエチレンの製造プロセスとして、高圧法と中低圧法という 2 つの代表的な方法がある<sup>15,16,17</sup>。1968 年以降では、触媒活性の向上により気相重合でのポリエチレン製造が主となっている（Figure 1-2-1）。ポリプロピレンもまた同様の気相重合法での製造が行われている（Figure 1-2-2）。

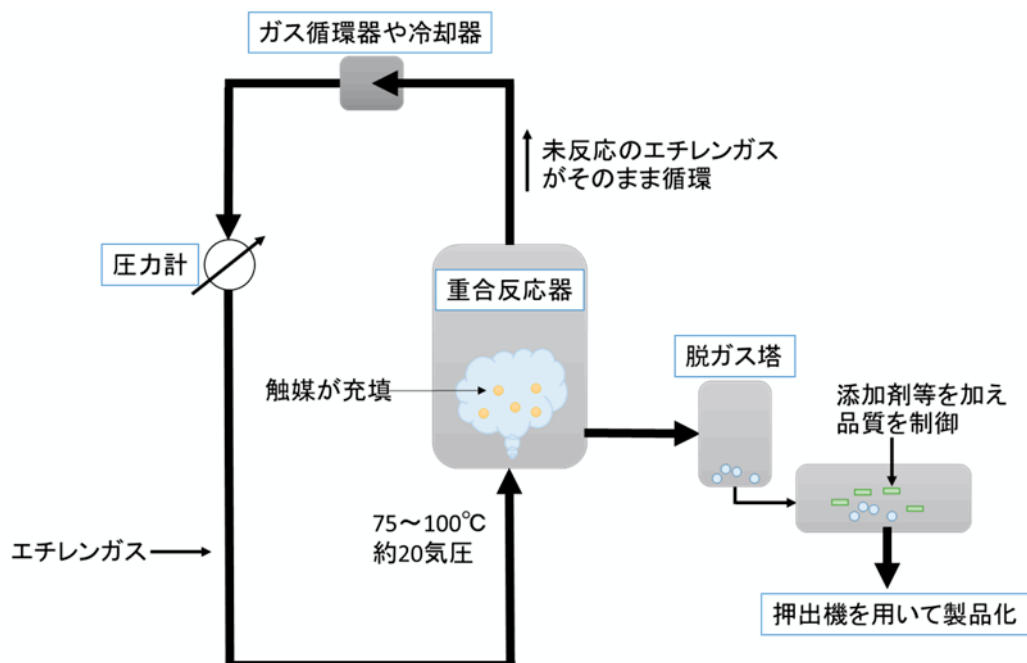


Figure 1-2-1. ポリエチレンの気相重合による製造プロセス

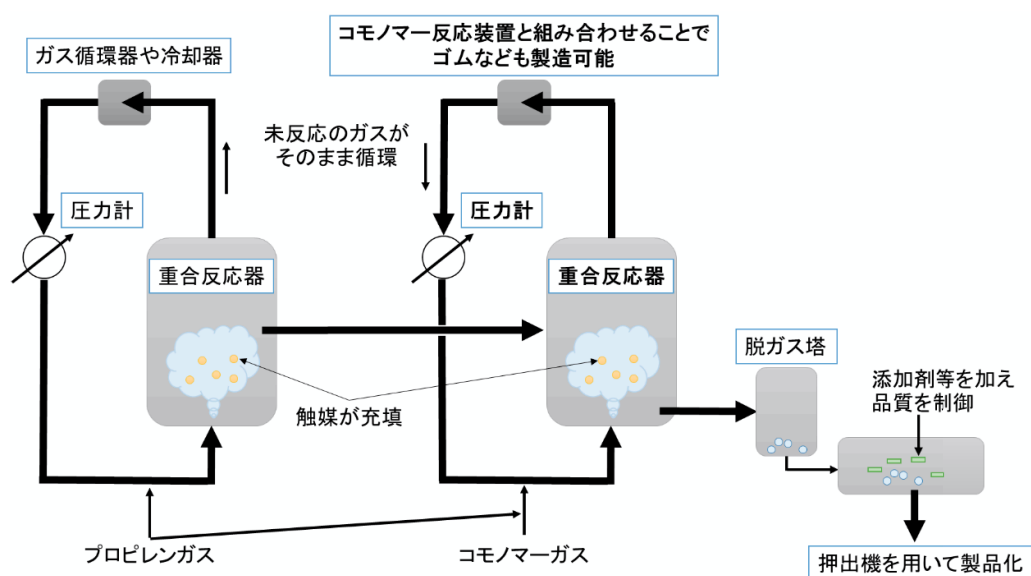


Figure 1-2-2. ポリプロピレンの気相重合による製造プロセス

### 第3節 気相表面重合 (Vapor-phase Assisted Surface Polymerization: VASP)

前節で述べたように気相重合法は、溶剤フリーで気相から供給されるモノマーが基体表面で進行する重合法であるため、気相表面重合がより実体を反映している。気相表面重合は原料モノマーがオングストロームサイズの気体分子であるため、どのような微細な領域にも拡散することができる。そのため、どのような微細な領域であっても、また化学的性質の異なる表面で囲まれた空間であっても、モノマー分子は拡散してゆき表面重合することが原理的に可能である。そのため、多様で微細な構造を有するナノスケールの物質表面に対しても、気相表面重合が用いられる。気体原料モノマーまたは、液状モノマーを気化させることで、これまで液相重合で報告されてきた様々な機能性高分子を気相表面重合により基盤表面に構築することができ、表面機能化を行うことができる。

近年、電子材料としての応用展開が期待されている導電性高分子ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) の気相表面重合が注目されている。PEDOT をポリマーフィルム基盤上で気相表面重合により合成すると、その積層構造は一定の規則性が生まれ、導電性高分子の中でも非常に高い導電率 (4500 S/cm) を示すことが確認されている<sup>18</sup>。この性質を制御し応用展開に結び付けるための様々な検討がなされている。例えば、カーボンナノチューブに対し PEDOT を気相表面重合することで、炭化水素に対するナノセンシング材として期待できる<sup>19</sup>。高性能電極材料として PEDOT/グラフェンナノ複合材料が研究され、この複合材料が高い導電性ならびに優れた機械的強度を有することが確認されている<sup>20</sup>。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) ナノファイバー上に、ナノスケールの粒子あるいはロッド構造を持った PEDOT が合成され、気相重合時の圧力や温度制御によりその構造制御が可能であることが報告されている<sup>21</sup>。他にも、PEDOT を気相表面重合することで様々な表面特性の制御や機能付加について報告されている<sup>22,23,24,25</sup>。

刺激応答性高分子の原料モノマーを用いた気相表面重合についても報告されている。温度応答性高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAm) は、水中で約 32℃に下限臨界溶液温度 (LCST) をもち、その温度が人体の体温に近いことから生体材料として注目を浴びている。その他にも、光学材料<sup>26</sup>や温度制御スイッチ電極材料<sup>27</sup>、バルブ機能材料<sup>28</sup>など幅広い分野での応用展開が可能な素材である。気相重合による PNIPAm を用いた機能性付加の例としては、気相プラズマ重合法による PNIPAm コーティング<sup>29</sup>、生分解性多孔質シリコンに抗がん剤を充填し、気相重合により PNIPAm コーティングを施して作製したドラッグデリバリーシステム<sup>30</sup>、気相重合法による PNIPAm を含む温度応答性薄膜の合成<sup>31</sup>などが報告されており、主に、基体表面に PNIPAm の温度応答特性を付加するために気相重合法が用いられている。

このほかにも、防汚性高分子であるポリエチレンオキシド (PEO) を、アミノ基を有する表面に付加する反応<sup>32</sup>、疎水性高分子である PMMA をウール生地上に付加する反応<sup>33</sup>、プラズマ気相重合によるアラミド繊維表面へのポリアクリル酸 (PAA) のコーティング<sup>34</sup>、気相重合法による親水または疎水性膜の制御<sup>35</sup>など、気相表面重合によって様々な表面構造や化学特性を自在に制御することが可能である。

さらに忘れてはならないのが、気相重合の基本的な特徴が溶剤を用いない溶剤フリー重合法であるため、反応の後にガス状モノマー以外、何も除去する必要がないという点である。この特性のため、廃液や排ガスを出さないゼロエミッションプロセスであり、逐次反応のた



めのモノマー交換の容易さ、フローシステムによる連続処理特性、そして処理システム自身が比較的簡素であることなどが気相重合法の優位点である。

#### 第4節 気相重合のリビング特性

近年、ポリマーの一次構造を自在に制御する技術が数多く生み出されている。リビング重合はその典型的な制御技術の一つで、ポリマー成長末端の高い反応性を化学的に制御することで、分子量や異なるポリマーセグメントを自在に組み合わせることを可能としてきた。しかし、リビング重合も含めた従来の重合方法の多くは、開始剤や触媒、助触媒として特殊な化学物質を使ったり、温度調節のための水や有機溶剤を多用したりすることが多く、環境への負荷が懸念されている。そこで、有機溶剤や水などの溶剤を一切用いず、気相でモノマーを供給し、余計な物質を用いずに表面重合を液相リビング重合のように制御する方法について検討が進められている<sup>36</sup>。

気相からのモノマー供給によって重合を基盤表面で進行させることで、重合成長末端の周りには希薄なモノマー分子しか存在しないので、連鎖移動などの副反応が起きにくくなる。つまり、液相重合とは異なり、特殊な化学物質で成長末端の重合活性点を防御し副反応を防ぐのではなく、活性点の運動性とその周りの環境を物理的に制御することでリビング性を確保する方法である(Figure 1-4-1)<sup>37</sup>。さらに、モノマーガスの交換が容易なため、性質の異なるポリマーをブロック的に組み合わせることも可能となる。加えて、反応を光によって制御することで、光照射された部分でのみ気相重合が進行するため、光照射の制御が重合の制御に直接的につながることになる。これにより、例えばフォトマスクを利用したマイクロパターニングやX-Yプロッタと集光技術を組み合わせることで基盤上にミクロな画像を再現することも可能になると考えられる。

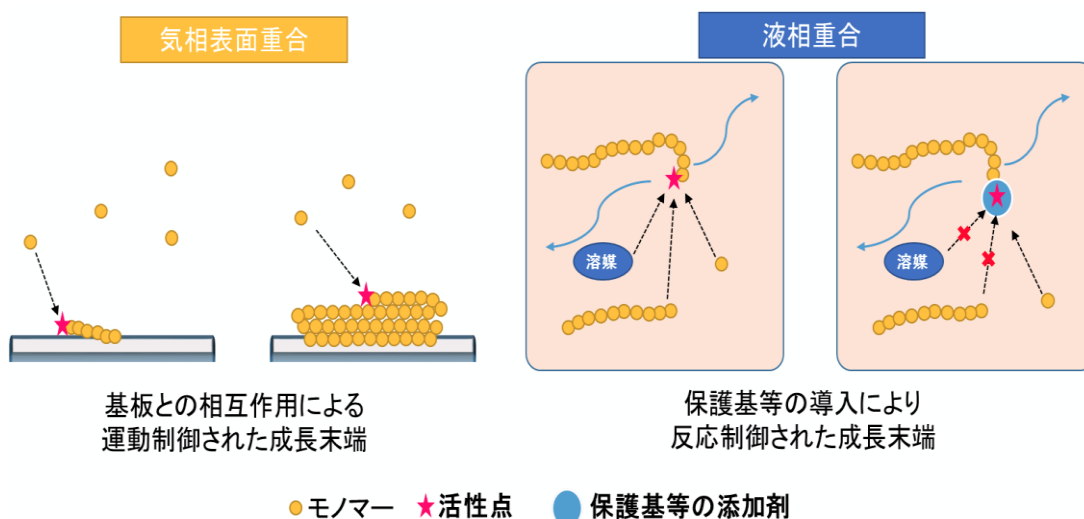
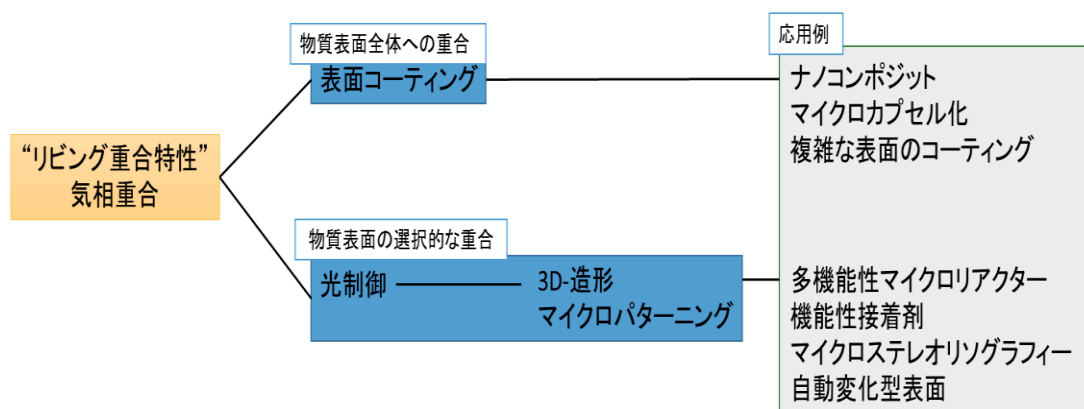


Figure 1-4-1. 気相表面重合と液相重合の特徴比較

## 第5節 気相重合法の可能性

気相重合法を利用することで多くの展開が期待されており、実際に様々なアプローチがなされている。重合制御の基礎となる“気相リビング重合”は、**Yasutake** らによって報告された<sup>37</sup>、また、**Gleason** らは、気相重合法の反応工学の面から基礎的な検討を精力的に進めてきた<sup>38</sup>。

上記の“気相リビング重合”と“光による制御”を高度に組み合わせることによって、本研究の目指す基本技術 “気相重合法によるナノ～マイクロ表面の制御技術”の構築が可能となる。本研究の展開により、**Figure 1-5-1** に示すような精密表面造形技術を基本とする応用展開が可能となると考えられる。



**Figure 1-5-1.** 気相リビング重合と光制御によるナノ～マイクロ表面制御の応用展開

## 第6節 気相表面重合技術の具体的な応用展開

表面パターニングについて **Andou** らは、ビニルモノマーであるメタクリル酸メチル (**MMA**) およびスチレン (**St**) をガラスやシリコンウェハ、金などの表面上に化学的に固定化された光重合開始剤を用いて **VASP** を検討している。フォトマスクを通して紫外光を照射し、**50～500 μm** のスケールで反応開始／成長点を選択的に発生させることで光気相表面重合 (**photo-VASP**) によるパターン化された改質表面を作製した<sup>39</sup>。さらに、第一ステップの **PMMA** でパターニングされた表面に対し、モノマーガスを変えて **St** による第二ステップの光気相重合によるパターニングが行われ、二つのパターンの交点において、**MMA-St** ブロック共重合体による積層構造が構築された。これにより、**photo-VASP** を用いて、立体的な微細表面構築が行えることが証明された<sup>40</sup>。

ナノコンポジットについては、ガス状モノマーの拡散性を利用することで、ポリマー・ナノクレイコンポジットが **VASP** の重合プロセス過程で作製された<sup>41</sup>。ナノスケールの積層構造を有する有機化処理されたモンモリロナイトの **2.2 nm** の層間領域にガス状モノマーである **MMA** や **St** を拡散させ、層間で熱による **VASP** を行い、その重合体の成長圧力によって、完全剥離 (**exfoliation**) が達成され、結果として、気相重合中にアルミノシリケート層のナ

ノ分散したポリマー・ナノクレイコンポジットが生成した。これにより、ガス状モノマーのナノ空間への拡散性とその場所での気相重合の有効性が示された<sup>42</sup>。

## 第7節 気相表面重合の課題

これまでに気相表面重合を用いて様々な機能性表面が構築され、その可能性が示されてきた。以下に気相表面重合の可能性の概要をまとめた。

1. 重合活性末端が基盤表面上に固定化され、運動性が抑制されているため、連鎖移動反応は停止反応が起きにくく、リビング重合性が発現する。
2. リビング重合性を活かして、ブロック重合体の形成が可能である。
3. 気体原料であるため、モンモリロナイト層間などのナノ空間への拡散とその場での重合が可能である。
4. 基盤表面において重合が進行するため、あらゆる形状の表面のポリマーコーティングが可能である。
5. photo-VASP 技術を用いることで、基盤表面上に任意のポリマーパターンニングを形成できる。
6. photo-VASP 技術を用いることで、基盤上の任意の位置に、重合体を析出させることができる。
7. photo-VASP 技術とリビング重合性を組み合わせることで、三次元構造体の構築が可能である。
8. 溶剤フリーの重合法であるため、モノマー原料を効率的に利用でき、重合後の精製プロセスを必要としない。

しかしながら、以下のような課題が残っており、上記の可能性を具体的に応用展開する上で、これらの課題解決は有効あるいは不可欠である。

- I. photo-VASP の描画への展開： 光照射をビーム化し、さらにそのビームを移動させることによる描画性の可否
- II. 共重合特性の明確化： リビング重合性を有しているとはいえ、異なるモノマー間には、相互の反応性の違いがある。したがって、ブロック共重合を効率的に形成させるには、各モノマー間の相互反応性が適切であることが要求される。したがって、気相表面重合におけるモノマー反応性比の明確化が重要である。
- III. 基盤表面との相互作用： 基盤表面で気相表面重合を行う際、基盤表面との相互作用は重要である。生成したポリマーが基盤表面と強い相互作用を持つならば、強力なコーティング剤あるいは接着剤となりうる。さらに、結晶性ポリマーが生成する場合、基盤表面の結晶構造の影響が考えられ、いわゆるエピタキシャル重

合の可能性が考えられる。この点については、既に、CaO 結晶表面でのプロピオラクトンの気相表面重合において、その可能性が示唆されている<sup>43</sup>。

## 第 8 節 本研究の目的

本研究は、前節で述べた気相表面重合の可能性を追求し、課題として挙げた項目：(I) **photo-VASP** の描画への展開、(II) 共重合特性の明確化、および (III) 基盤表面との相互作用を明らかにすることを目的とする。具体的には、(I) **Photo-VASP** の描画への展開については、**photo-VASP** による描画の可能性を明らかにするために、基盤表面に任意の化学的な機能性を持った線状デザインを再現する。次に、(II) 共重合特性の明確化のために、気相表面共重合の共重合特性を複数のモノマーガスを用いて明らかとする。さらに、(III) 基盤表面との相互作用を明らかにするために、バイオマス表面と疎水性マトリックス樹脂間の異なる化学特性を持った微細な界面を効果的に接着させることを具体的な目的として、異なる化学特性を持ったガス状モノマーの気相共重合をマイクロスケールのバイオマス表面で作製し、疎水性ポリマーとのコンポジットの機械的物性への寄与を評価する。これらの課題解決型の検討により、気相表面重合の応用展開の範囲拡大を目指す。

参考文献：

- <sup>1</sup> A. Ezura, H. Yoshimine, K. Ohkawa, K. Kitahira, and J. Komotori, *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing*, **10** [5], 1-10 (2016).
- <sup>2</sup> P. G. Garrido, N. Mainusch, H. Militz, W. Viol, and C. Mai, *Applied Surface Science*, **366**, 112-119 (2016).
- <sup>3</sup> J. Tang, H. Y. Luo, and Y. B. Zhang, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, DOI: 10.1007/s00170-016-9000-y (2016).
- <sup>4</sup> H. Jo, H. S. Park, and M. H. Kim, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **93**, 554-565 (2016).
- <sup>5</sup> L. Guo, X. Qin, and F. Zaera, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 6293-6300 (2016).
- <sup>6</sup> Y. Jin, K. H. Wong, and A. M. Granville, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **492**, 100-109 (2016).
- <sup>7</sup> M. Karaman, and T. Ucar, *Applied Surface Science*, **362**, 210-216 (2016).
- <sup>8</sup> 社団法人 表面技術協会、PVD・CVD 皮膜の基礎と応用、槇書店、1994 年、pp. 1-8.
- <sup>9</sup> 岩本信也、材料表面機能化工学、内田老鶴圃 1999 年、pp. 29-39.
- <sup>10</sup> W. Sheng, B. Li, X. Wang, B. Dai, B. Yu, X. Jia, and F. Zhou., *Chemical Science*, **6**, 2068-2073 (2015).
- <sup>11</sup> B. Li, W. Hou, J. Sun, S. Jiang, L. Xu, G. Li, M. A. Memon, J. Cao, Y. Huang, C. W. Bielawski, and J. Geng, *Macromolecules*, **48**, 994-1001 (2015).
- <sup>12</sup> N. Shida, Y. Koizumi, H. Nishiyama, I. Tomita, and S. Inagi, *Angewandte Chemie International Edition*, **127**, 3994-3998 (2015).
- <sup>13</sup> P. Y. Wang, L. R. Clements, H. Thissen, W. B. Tsai, and N. H. Voelcker, *Acta Biomaterialia*, **11**, 58-67 (2015).
- <sup>14</sup> [http://www.meti.go.jp/policy/mono\\_info\\_service/mono/chemistry/sekkajyukyudoukou201304.html](http://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mono/chemistry/sekkajyukyudoukou201304.html) 経済産業省、世界の石油化学製品の今後の需給動向 (2016. 11. 6).
- <sup>15</sup> 田中雅人, 化学と教育, 57 巻 3 号 pp.152-153 (2009).
- <sup>16</sup> <http://chemeng.in.coocan.jp/process/polyethy.html> 東京工業大学大学院理工学研究科、化学工学資料のページ (2016. 11. 6).
- <sup>17</sup> <http://www.chem-station.com/yukitopics/prieti.htm> Chem station、ポリエチレンの作り方 (2016. 11. 6).
- <sup>18</sup> J. Y. Kim, M. H. Kwon, Y. K. Min, S. K. and D. W. Ihm, *Advanced Materials*, **19**, 3501-3506 (2007).
- <sup>19</sup> X. Wang, A. Ugur, H. Goktas, N. Chen, M. Wang, N. Lachman, E. K. Cohen, W. Famg, B. L. Wardle, and K. K. Greason, *ACS Sensors*, **1**, 374-383 (2016).
- <sup>20</sup> Y. Yang, S. Li, Z. J. Xu, W. Yang, and Y. Jiang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 4350-4355 (2013).
- <sup>21</sup> O. S. Kwon, S. J. Park, H. W. Park, T. Kim, M. Kang, J. Jang, and H. Yoon, *Chemistry of Materials*, **24**, 4088-4092 (2012).
- <sup>22</sup> J. Metsik, M. Timusk, T. Kaambre, H. Mandar, M. Umalas, A. Kuus, L. Puust, K. Utt, I. Sildos, and U. Maeorg, *Polymer Degradation and Stability*, **126**, 170-178 (2016).
- <sup>23</sup> A. Laforgue, and L. Robitaille, *Macromolecules*, **43**, 4194-4200 (2010).
- <sup>24</sup> X. Zhao, M. Dong, J. Zhang, Y. Li, and Q. Zhang, *Nanotechnology*, **27**, 1-11 (2016).
- <sup>25</sup> B. L. Ouay, M. Boudot, T. Kitao, T. Yanagida, S. Kitagawa, and T. Uemura, *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 10088-10091 (2016).
- <sup>26</sup> S. Yuan, F. Ge, X. Yang, and S. Guang, *Journal of Fluorescence*, **26** [6], 2303-2310 (2016).
- <sup>27</sup> Y. Zhou, C. Chen, J. Zhao, J. Fei, Y. Ding, and Y. Cai, *Electrochimica Acta*, **192**, 158-166 (2016).
- <sup>28</sup> J. E. Song, and E. C. Cho., *Scientific Reports*, **6**[34622], 1-10 (2016).
- <sup>29</sup> Y. V. Pan, R. A. Wesley, R. Luginbuhl, D. D. Denton, and B. D. Ratner, *Biomacromolecules*, **2**, 32-36 (2001).
- <sup>30</sup> S. J. P. McInnes, E. J. Szili, S. A. A. Bataineh, R. B. Vasani, J. Xu, M. E. Alf, K. K. Gleason, R. D. Short, and N. H. Voelcker, *Langmuir*, **32**, 301-308 (2016).
- <sup>31</sup> A. P. Francesch, L. Montero, and S. Borros, *Langmuir*, **30**, 7162-7167 (2014).

- 
- <sup>32</sup> R. K. Bose, S. Nejati, D. R. Stuffle, and K. K. S. Lau, *Macromolecules*, **45**, 6915-6922 (2012).
- <sup>33</sup> M. M. Hassan, and J. R. McLaughlin, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 1548-1555 (2013).
- <sup>34</sup> C. X. Wang, M. Du, J. C. Lv, Q. Q. Zhou, Y. Ren, G. L. Liu, D. W. Gao, and L. M. Jin, *Applied Surface Science*, **349**, 333-342 (2015).
- <sup>35</sup> G. Dianat, S. Seidel, M. M. D. Luna, and M. Gupta, *Macromolecular Materials and Engineering*, **301**, 1037-1043 (2016).
- <sup>36</sup> H. Nishida, Y. Andou, and T. Endo, Chapter 4: Gas-Phase-Assisted Surface Polymerization and Thereby preparation of Polymer Nanocomposites. In *Situ Synthesis of Polymer Nanocomposites*, Edited by V. Mittal, Wiley-VCH, Germany, 89-104 (2011).
- <sup>37</sup> M. Yasutake, S. Hiki, Y. Andou, H. Nishida, and T. Endo, *Macromolecules*, **36**[16], 5974-5981 (2003).
- <sup>38</sup> K. Chan, and K. K. Gleason, *Macromolecules*, **39**, 3890-3894 (2006).
- <sup>39</sup> Y. Andou, M. Yasutake, H. Nishida, and T. Endo, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **20**[4], 523-528 (2007).
- <sup>40</sup> Y. Andou, H. Nishida, and T. Endo, *Chemical Communications*, 5018-5020 (2006).
- <sup>41</sup> Y. Andou, J. M. Jeong, S. Hiki, H. Nishida, and T. Endo, *Macromolecules*, **42**[3], 768-772 (2009).
- <sup>42</sup> Y. Andou, J. M. Jeong, H. Nishida, and T. Endo, *Macromolecules*, **42**, 7930-7935 (2009).
- <sup>43</sup> H. Nishida, M. Yamashita, Y. Andou, J.-M. Jeong, and T. Endo, *Macromolecular Materials and Engineering*, **290**, 848-856 (2005).

## 第2章 気相表面重合の光制御

### 第1節 はじめに

人々の生活に幅広く利用されているプラスチック製品は、その多くが成型加工によって作られる。従来、成型加工を行う際、高価な金型を作製し、射出成型により成型体を作製していた。ところが、光造形装置や3Dプリンターの開発により、直接コンピュータ内でデザインし、3次元的に作り上げることが可能となった<sup>1</sup>。実際に、医学分野において、磁気共鳴画像 (Magnetic Resonance Imaging : MRI) 情報から臓器を立体的に再現することができるようになった<sup>2</sup>。しかし、光造形装置には、流動を抑えるため高粘性のモノマーが使用されており、その他のモノマーとの交換が不可能なため自在な機能性を付加することが困難であり、3Dプリンターにおいては、現在、限られた種類の樹脂を用いて熱溶融積層法によるデザインが主流なため、限られた物理・化学特性の成型体しか作成することができないという問題点がある<sup>3</sup>。これに対し、気相重合は、ガス状の原料を用いるため、原料の切り替えが非常に簡単であるため、多彩な化学的機能を付加することが可能である<sup>4</sup>。さらに、積層重合も可能であるため、立体的な微細構造物をデザインすることも可能である<sup>5</sup>。

本研究における主要な課題の一つは、気相重合を光を用いて制御し、多彩な機能を持ったマイクロリアクターなどへの応用が可能な技術の構築である。樹脂成型体を基盤としたマイクロリアクターは、一般に安価で加工がしやすいため、使い捨て用途に適しているが、その特性上、使用できる温度範囲が限られている<sup>6</sup>。しかし、常温での反応には適しており、さらに、樹脂の種類によっては酸やアルカリにも耐性を持つという特徴から、常温で進行する酵素反応など、バイオ系の反応を利用するリアクターとしての応用展開が期待されている<sup>7</sup>。本章では、樹脂基盤の表面で気相重合を行い、その重合を光を用いて制御することによって基盤の表面にあらかじめ設計したデザイン (形状と化学特性) を有するパターンや設計図を再現して構築することを検討した。

## 第2節 光気相重合法を用いた機能性描画デザイン

### 第1項 試薬

重合を行うモノマーとして、スチレン (St) (和光純薬工業 試薬特級)、アクリル酸 (AA) (和光純薬工業 試薬特級)、N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAm) (和光純薬工業 試薬特級)を用い、減圧蒸留により St、AA を単離精製した。減圧蒸留時、初留分の 10%と後留分の 10%は破棄し、本留分は使用するまで冷暗所にて保存した。NIPAm は、特に精製することなくそのまま使用した。重合禁止剤としては、4-t-ブチルピロカテコール (BPC) (和光純薬工業 特級)、重合開始剤としては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (DMPA) (和光純薬工業 試薬一級)を特に精製することなくそのまま使用した。樹脂基盤としては、アクリル板 (ポリメタクリル酸メチル (PMMA)) とポリエチレンテレフタレート (PET)、およびポリプロピレン (PP) 製の基盤を  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  の大きさに切断して用いた。

重合開始剤 DMPA は、エタノール (和光純薬工業 試薬一級) で希釈し、0.1 mol/L の濃度の溶液とした。この重合開始剤溶液 65  $\mu\text{L}$  を樹脂基盤表面にパスツールピペットで滴下し、展開塗布した。その後、常温暗所で約 1 時間静置して乾燥させ、気相重合用基盤とした。

### 第2項 光を用いた気相重合法

重合操作に用いる光照射装置は、MORITEX (株) 製 MUV-202U を用いた。重合温度を制御するため、定温乾燥機 アズワン (株) 製 OFW-300 中に反応容器を入れて実験を行った。重合は H 型反応容器 (Figure 2-2-1) を用い、片方の容器底に前項で調製した開始剤 DMPA を塗布した樹脂基盤を設置し、UV/可視光を透過する石英板で蓋をした。石英板と反応容器の界面は摺り合わせとなっており、真空グリースにより、密閉状態とした。もう一方の容器には減圧および不活性ガス置換が可能な三方コックが付属しており、容器底にモノマー 0.5 ml とラジカル重合禁止剤 BPC 20 mg を入れた後、凍結脱気処理を行い、最後に、H 型反応容器内をモノマーの飽和蒸気圧の状態とした。気相重合反応は、モノマーの飽和蒸気圧 (St 0.67 kPa (20°C)) 下、所定の重合温度、キセノンランプ照射下で行った。Figure 2-2-2 に使用した水銀キセノンランプの光ファイバー出射後のスペクトルを示す。



Figure 2-2-1. H 型気相反応容器



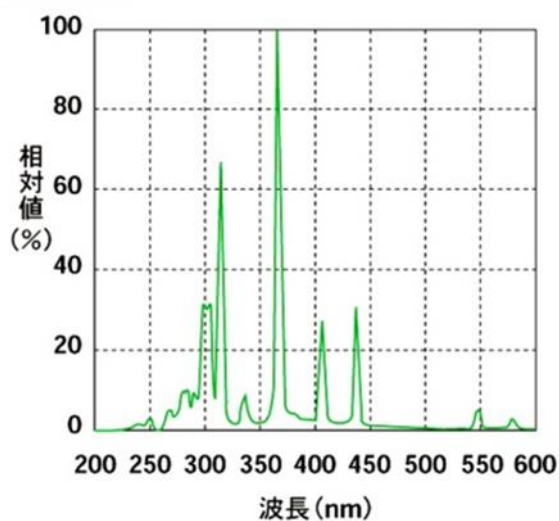


Figure 2-2-2. 水銀キセノンランプの光ファイバー出射後の分光分布特性

### 第3項 分析

重合操作後、樹脂基盤上に析出した生成物の分析は、以下の装置を用いて行った。

蛍光観察は、AS-ONE（株）製 ハンディーUV ランプを用いて 365 nm の光を照射して行った。基盤表面のモルフォロジーは、レーザーマイクロスコープ KEYENCE(株)製 VK-X100 series laser Microscope を用いて行った。

生成物の化学構造の解析には FT-IR と NMR を用いてった。FT-IR の測定には、サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 Nicolet iZ10 を使用し、減衰全反射（attenuated total reflection, ATR）法で測定した。NMR 測定には、日本電子（株）製 JNM-ECP500（500 MHz）を使用し、生成物を重水素化クロロホルム（ $\text{CDCl}_3$ ）に溶解し、テトラメチルシラン（TMS）を基準として測定した。

生成物の分子量測定には、TOSOH（株）製サイズ排除クロマトグラフ EcoSEC HLC-8320GPC を使用して、カラムとして TOSOH（株）製 TSK-GEL Super HM-H タイプ、溶離液としてクロロホルム、流量 0.6 mL/min、検出器として示差屈折形検出器と紫外吸光検出器を用いて行った。

### 第3節 蛍光観察による重合の確認

樹脂基盤としてはポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリエチレンテレフタレート (PET)、およびポリプロピレン (PP) 基盤を用いて気相重合を行った。それぞれの基盤の半分をアルミ箔で覆い光を遮断した状態で、モノマーとしてスチレン (St) を用いて基盤表面で気相重合を行った。気相重合進行の確認は、基盤表面に 365nm の光を照射して生成したポリスチレン (PSt) のエキシマ由来の蛍光観察により行った (Figure 2-3-1)。

PET や PP 基盤の場合、気相重合処理前の基盤も 365nm の光照射によって、蛍光を示した。これは、PET の芳香核や PP 中に含まれる紫外線吸収剤などに由来する蛍光であると考えられる。一方、Figure 2-3-1 に示したように、PMMA 基盤の場合、気相重合処理前では、蛍光はほとんど観察されなかった。気相重合処理を行った後、いずれの基盤でも光照射部分では、明確な蛍光強度の増大が見られた。ここで、PMMA 基盤表面をアルミ箔で覆った部分の蛍光強度は、重合前の基盤と同様に蛍光はほとんど観察されなかった。よって、PMMA、PET、および PP のいずれの基盤表面でも、St の気相重合が進行したものと考えられ、さらに、樹脂基盤として、気相重合処理前には蛍光を示さない PMMA 基盤が最適であると考えられる。

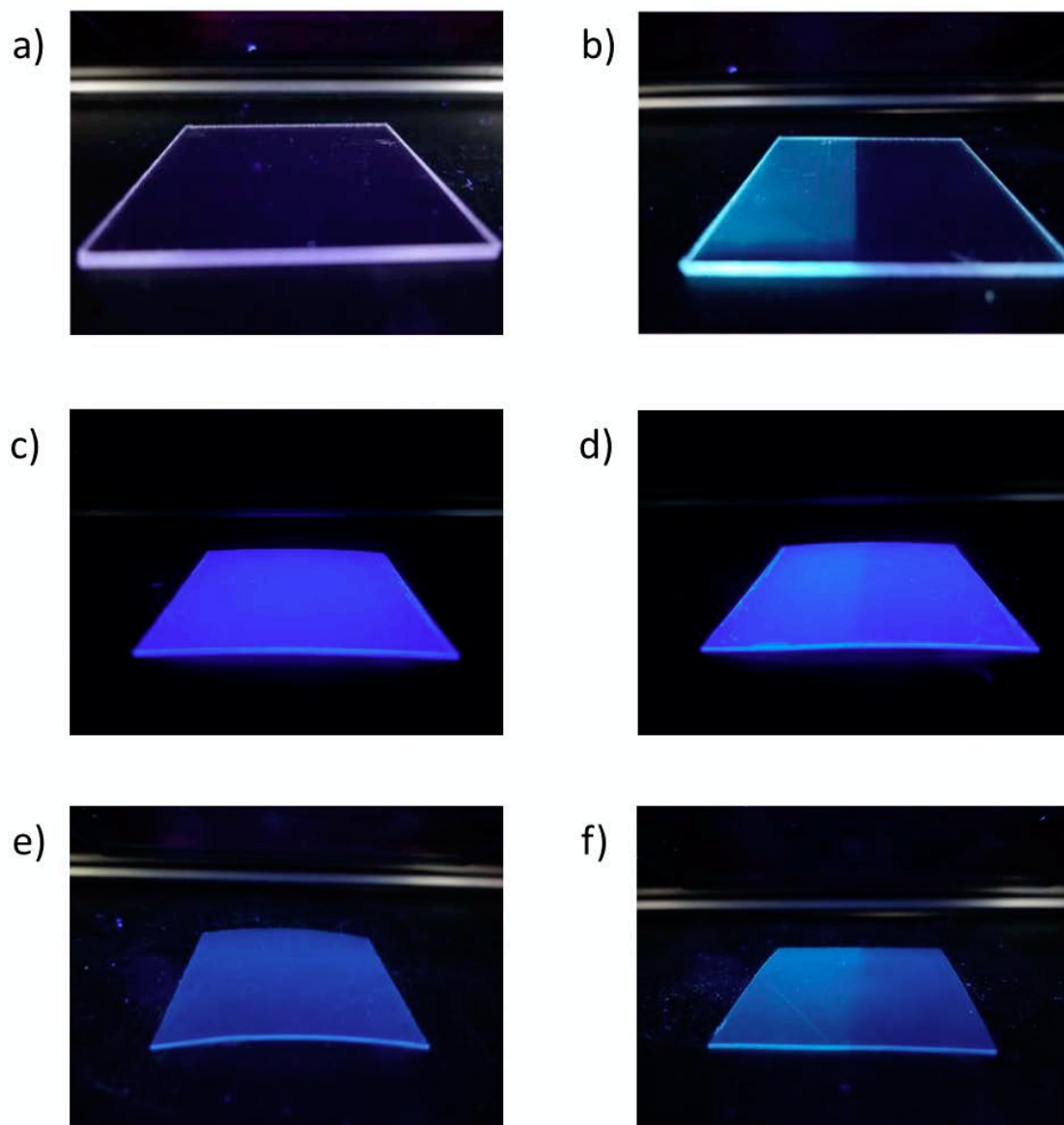


Figure 2-3-1. 樹脂基盤上でスチレンの気相重合（23℃、120min）後、基盤に 365nm の光を照射しての蛍光観察結果. a) PMMA 板、気相重合処理前、b) PMMA 板、気相重合処理後、c) PET フィルム、気相重合処理前、d) PET フィルム、気相重合処理後、e) PP フィルム、気相重合処理前、f) PP フィルム、気相重合処理後

#### 第4節 光気相重合挙動の検討

前節で樹脂基盤表面上に気相表面重合が可能であることを確認した。本節では、さらなる条件検討として、照射時間、照射範囲による表面重合を検討した。

##### 第1項 スポット重合による光気相重合の速度評価

光の照射強度を  $120 \text{ mW/cm}^2$  に固定して、照射時間だけを変更して、スポット的（直径  $6 \text{ mm}$ ）に St の気相重合を行った結果を Figure 2-4-1-1 に示す。気相重合条件下で基盤表面に、5 分から 90 分間、光をスポット照射した場所には、照射域と同様の形の重合体の析出が確認された。一方、15 秒～1 分間照射した部分には視覚的には何も認められなかったが、蛍光観察では、すべての照射した領域にそれと同様の形の蛍光が確認された。よって、15 秒という短い照射時間でも気相重合が進行し、基盤表面に極めて薄い St 重合体の層が形成されることが示唆された。

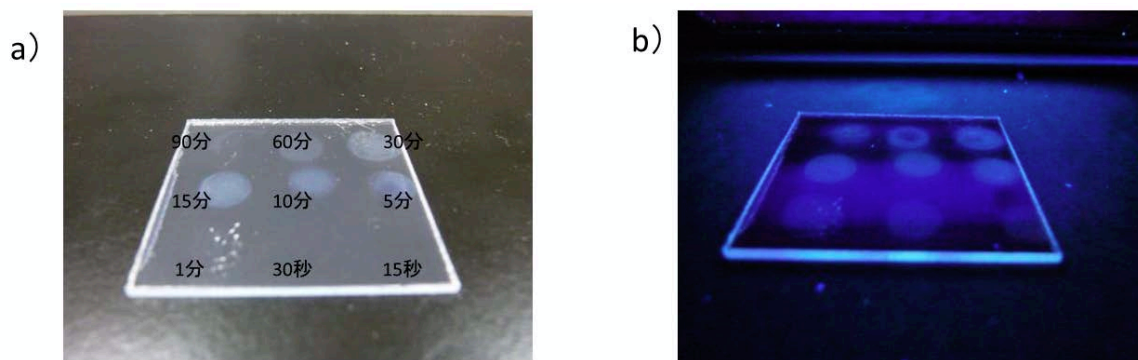


Figure 2-4-1-1. a) スチレンのスポット照射による光気相重合後の基盤表面の観察 b) 気相重合後の基盤に  $365 \text{ nm}$  の光を照射しての蛍光観察

##### 第2項 ラインパターンのフォトマスクを用いた積層量の評価

次に、異なるスリット幅のラインパターンを有するフォトマスク (Figure 2-4-2-1) を通して光の照射強度  $20 \text{ mW/cm}^2$  で 2 h、St の光気相重合を行った。重合後の基盤表面へのフォトマスクのラインパターンの転写と積層状態を、光学顕微鏡とレーザーマイクロスコープを用いて分析した。気相重合した後の表面を、光学顕微鏡（倍率 1000 倍）で観察した結果を Figure 2-4-2-2a に示す。PMMA 基盤表面にはフォトマスクのラインパターンの転写が確認されたことが肉眼でも観察され、さらに、 $365 \text{ nm}$  の光照射による蛍光観察 (Figure 2-4-2-2b) の結果、明確な転写状況が確認された。

転写されたラインパターンの積層状況を評価するために、レーザーデジタル顕微鏡を用いて、非接触法により高低差の観察を行った (Figure 2-4-2-3)。その結果、PMMA 基盤上に約  $10 \text{ }\mu\text{m}$  の幅で  $400 \sim 500 \text{ nm}$  の厚みのポリスチレン (PSt) 層がラインパターンとして

積層していることが確認された。この積層厚みは、照射時間や照射強度を変えることによって、変化することから、積層厚みの制御は可能であると考えられる。

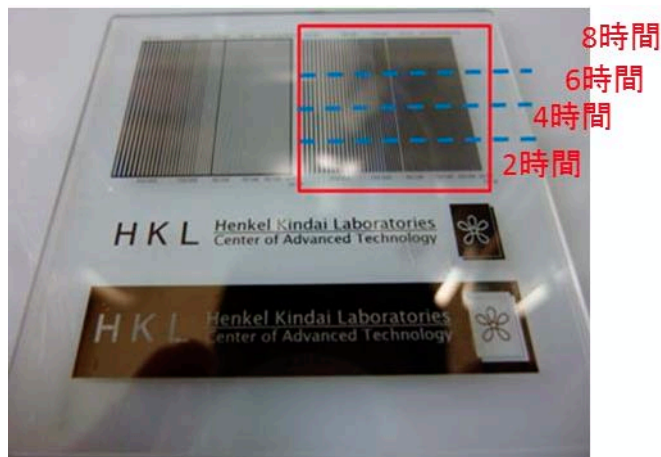


Figure 2-4-2-1. 使用したフォトマスク．赤い枠で囲ったラインパターン部分を使用。この部分を4分割し、光照射時間を変えて（2、4、6、8h）行った。

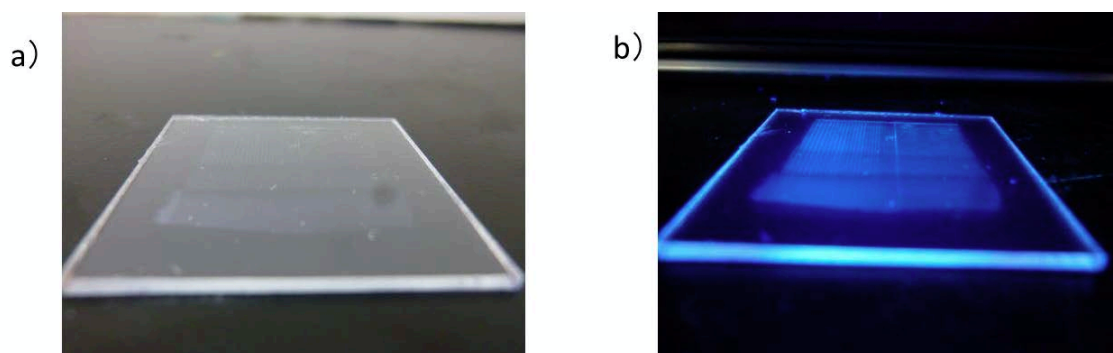


Figure 2-4-2-2. ラインパターンのフォトマスクを通してのスチレンの気相重合後の PMMA 基盤表面の a) 光学顕微鏡観察、b) 同 PMMA 基盤に 365nm の光照射しての蛍光観察

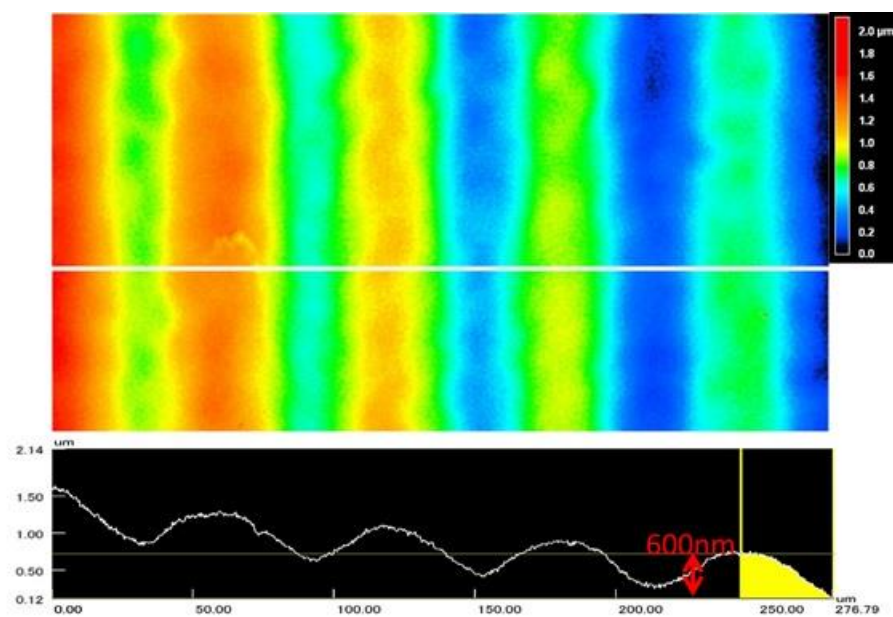


Figure 2-4-2-3. ラインパターンのフォトマスクを通してスチレンの光気相重合（照射強度  $20 \text{ mW/cm}^2$ 、2 h）を行った後の PMMA 基盤表面のレーザーデジタル顕微鏡解析

## 第5節 光気相重合生成物の分析

重合操作後に基盤表面に生成したものが **St** の重合体であるか否かを確認するため、基盤表面の生成物の分析評価を行った。

重合操作を行った **PMMA** 基盤の **FT-IR** (**ATR** 法) 測定を行った結果を **Figure 2-5-1** に示す。基盤として用いた **PMMA** は、通常の **PMMA** と同様のスペクトルを示した。このオリジナル表面に比べ、光気相反応処理を施した基盤表面の **FT-IR** スペクトルには、**PMMA** 基盤の吸収ピークに加えて新たに **697** および **756 cm<sup>-1</sup>** 付近にフェニル基の面外変角振動 ( $\nu_{\text{aromatic}}$ ) に基づく強い吸収ピークが確認された。また、**1452 cm<sup>-1</sup>** には **CH<sub>2</sub>** 基の面内変角振動 ( $\delta_{\text{CH}_2}$ )、**1492** と **1601 cm<sup>-1</sup>** には芳香環の **C=C** 伸縮振動 ( $\nu_{\text{aromatic,C=C}}$ )、さらに、**2849** と **2924 cm<sup>-1</sup>** に **CH<sub>2</sub>** 基の対称伸縮振動 ( $\nu_{\text{s,CH}_2}$ ) および非対称伸縮振動 ( $\nu_{\text{as,CH}_2}$ )、**3026 cm<sup>-1</sup>** にフェニル基の **C-H** 伸縮振動 ( $\nu_{\text{aromatic,CH}}$ ) が観測された。これらの結果より、**PMMA** 基盤表面に **St** 由来の芳香環を有する物質が生成していることは明らかである。

参考として、**PSt** (**Figure 2-5-2**) と開始剤として用いた **BPC** (**Figure 2-5-3**) の **FT-IR** スペクトルを示す。これらのスペクトルより、**Figure 2-5-1** において新たに認められた吸収ピークは、**PSt** の特性吸収ピークに近いと考えられる。

重合処理後の **PMMA** 基盤表面に析出した生成物を、**CDCl<sub>3</sub>** を用いて基盤の **PMMA** の一部とともに溶解し、得られた溶液の **<sup>1</sup>H-NMR** 測定を行った (**Figure 2-5-4**)。得られたスペクトルを **PMMA** 基盤および **PSt** と比較したところ、**PMMA** 由来のピークに加えて、**6.4**～**7.2ppm** 付近に **PSt** の芳香環上水素由来の特性ピークが確認された。この結果より、**PMMA** 基盤表面に **PSt** が析出していることが推測される。

次に、生成物が実際に高分子となっているかを判断するために、サイズ排除クロマトグラフ (**SEC**) による分子量測定を行った。**SEC** 検出装置として屈折率 (**RI**) と紫外光 (**UV**) 検出器を同時に用いた。**RI** スペクトルは、**PMMA** および **PSt** に対して存在量に応じたピーク強度を示すのに対し、**UV** スペクトルの場合、**PMMA** は **UV** 吸収が弱く、一方、**PSt** は **UV** 吸収が強く現れる。したがって、**RI** と **UV** スペクトルの両者を比較することにより、**PMMA** 基盤由来のピークを差し引き、新たに生成した **PSt** のピークを確認することができる。

測定された **SEC** スペクトルを **Figure 2-5-5a** に示す。この図に見られるように、**PMMA** は明確な **RI** ピークを示すのに対し、**UV** 吸収ピークは殆ど観察されなかった。一方、光気相重合後のサンプル (**Figure 2-5-5b**) では、**UV** 吸収が高分子領域と低分子領域の二か所に見いだされた。**PSt** 換算で評価した結果を **Table 2-5-1** に示す。**RI** スペクトルで認められたピーク (**PSt** 換算数平均分子量 (**Mn**) **53,000**、重量平均分子量 (**Mw**) **95,000**) は、大部分、**PMMA** 基盤からの溶出物由来のピークであると考えられる。一方、**UV** スペクトルで観察された高分子領域の成分は、**Mn 43,000**、**Mw 86,000** と十分に大きい高分子量体であることが認められた。一方、低分子量側の成分は、**Mn 411**、**Mw 433** と約 **4** 量体のオリゴマーであり、単分散を示す鋭いピークを示した。この成分は、**PMMA** 基盤表面で **St** が重合する際に、初期の高濃度の開始種の発生に伴う高頻度の停止反応の結果であると考え

えられる。これら **St** オリゴマーがエキシマを形成している可能性が考えられ、第 1 項で述べた蛍光特性を発現していると考えられる。

以上の **SEC** 分析結果より、光気相重合反応で **PMMA** 基盤上に生成した物質は、**PSt** であり、低分子量成分と高分子量成分から成っていることが確認された。



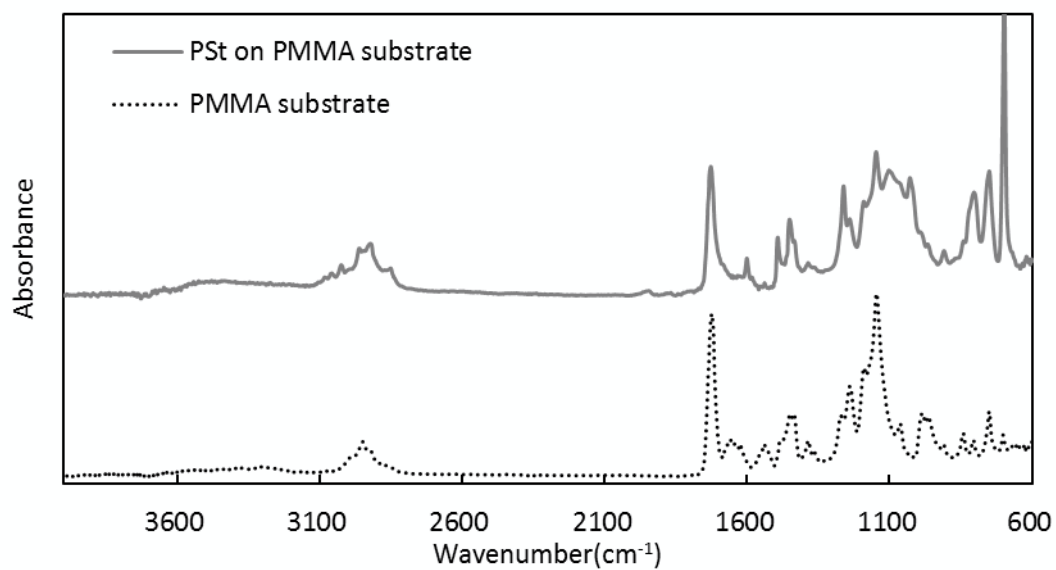


Figure 2-5-1. PMMA 基盤上に析出した生成物の FT-IR スペクトル

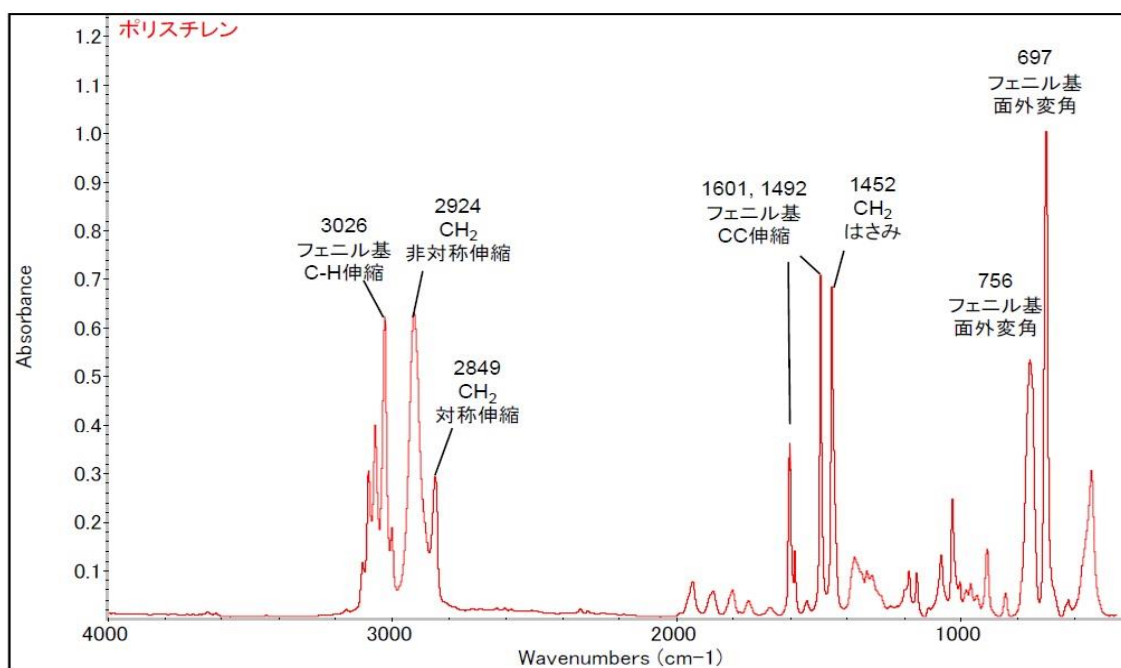


Figure 2-5-2. ポリスチレンの FT-IR スペクトル

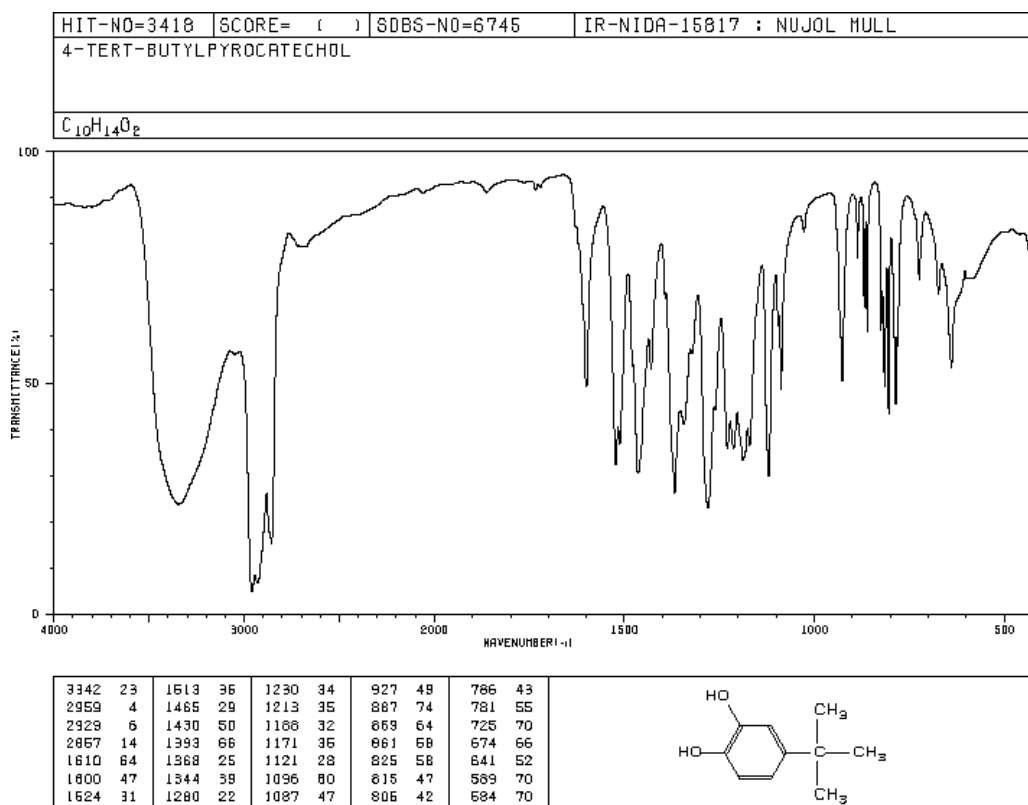


Figure 2-5-3. 重合禁止剤 4-t-Butylpyrocatechol (BPC) の FT-IR スペクトル

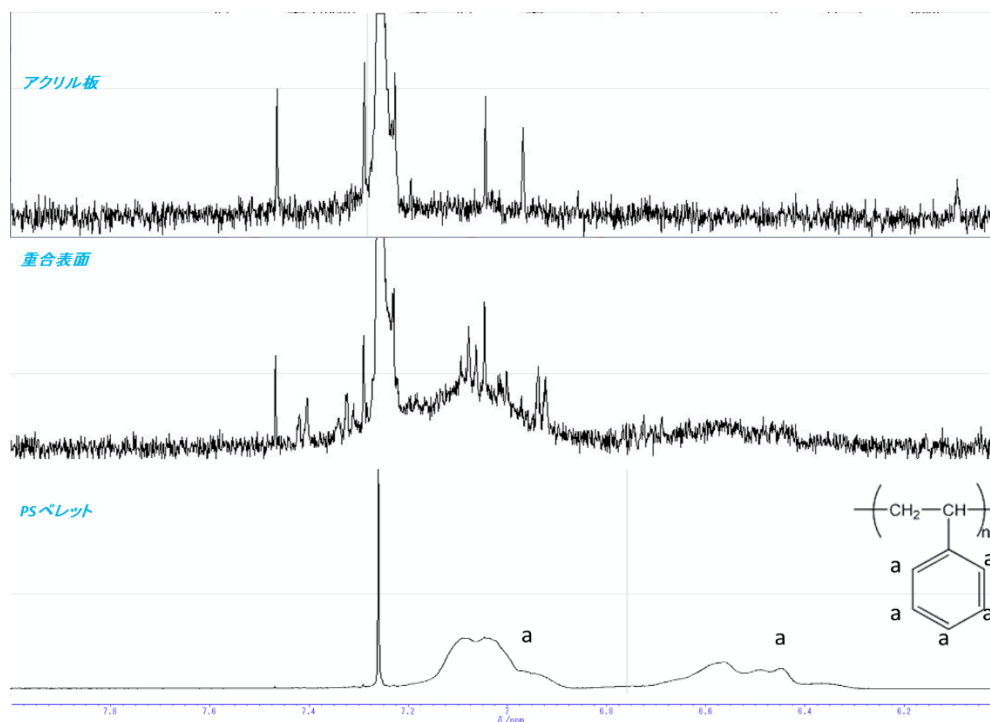
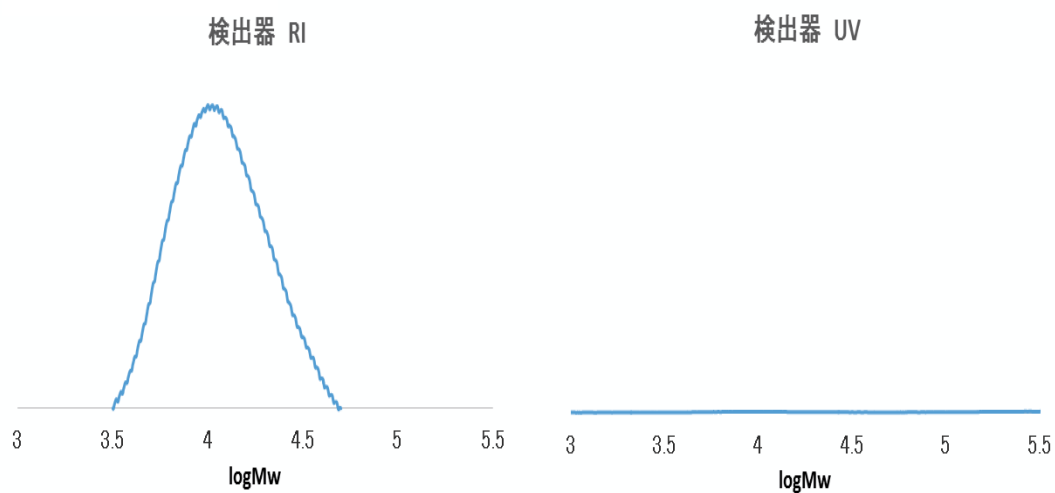


Figure 2-5-4. 気相重合による生成物の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル. 上から、PMMA 基盤、PMMA 基盤 + 生成物、PS

a) PMMA 基盤



b) 気相重合後の生成物（+PMMA 基盤）

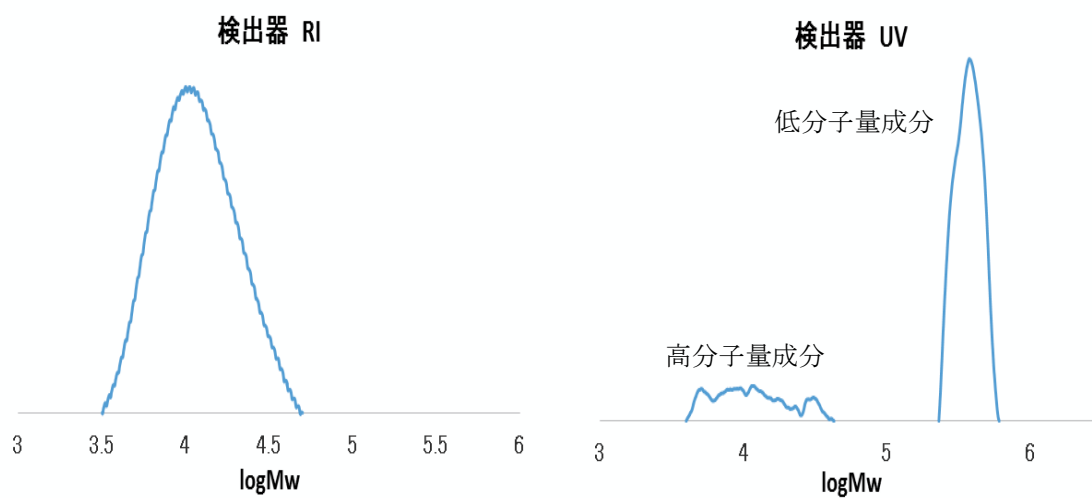


Figure 2-5-5. 気相重合による生成物の SEC スペクトル. a) PMMA 基盤, b) 重合後の生成物（+PMMA 基盤）

Table 2-5-1. SEC スペクトルから求められた各成分の PSt 換算分子量

	PMMA RI	VASP基板RI	VASP基板UV 高分子量成分	VASP基板UV 低分子量成分
Mn	55847	53049	42597	411
Mw	98772	95147	85684	433
Mw/Mn	1.77	1.79	2.01	1.06

## 第6節 各種モノマーの光気相重合

光気相重合では、気相のモノマー種を変えることで、異なるポリマー種が基盤上に生成し、様々な特性を基盤表面に付加することができる<sup>5</sup>。そこで、樹脂基盤上で各種モノマーの光気相重合を行い、それぞれのモノマーの重合性と各モノマーから誘導されたポリマーに基づく特性発現の可否について検討した。

### 第1項 試薬

重合を行うモノマーとして、St (Wako 特級)、AA (Wako 特級)、NIPAm (Wako 特級)を用い、St と AA においては、減圧蒸留により単離し。減圧蒸留時、最初の 10%と最後の 10%は破棄し、本留分は使用するまで冷暗所にて保存したものを使用した。NIPAm においては、特に精製することなくそのまま使用した。重合禁止剤は、BPC (Wako 特級)、重合開始剤は、DMPA (Wako 一級)を特に精製することなくそのまま使用した。樹脂基盤としては、アクリル板 (PMMA 製)を  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  の大きさに切断して用いた。重合開始剤は、エタノール (Wako 一級)で希釈し、 $0.1 \text{ mol/L}$  の濃度の溶液とし、この重合開始剤溶液  $65 \mu\text{L}$  を樹脂基盤表面にパスツールピペットにより滴下塗布した。その後、常温暗所で約 1 時間乾燥処理を行い、気相重合用基盤とした。

### 第2項 光を用いた気相重合法

重合操作に用いる光照射装置は、MORITEX (株) 製 MUV-202U を用いた。実験時の温度を制御するため、定温乾燥機 アズワン (株) 製 OFW-300 中に反応容器を入れて実験を行った。重合は H 型反応容器 (Figure 2-1) を用い、片方の容器底に開始剤 (DMPA) を塗布した樹脂基盤を設置し、UV/可視光を透過する石英板で蓋をした。石英板と反応容器の界面は摺り合わせとなっており、真空グリースにより、密閉状態とした。もう一方の容器には減圧および不活性ガス置換が可能な三方コックが付属しており、容器底にモノマー  $0.5 \text{ ml}$  とラジカル重合禁止剤 (BPC)  $20 \text{ mg}$  を入れた後、凍結脱気処理を行い、最後に、H 型反応容器内をモノマーの飽和蒸気圧の状態とした。気相重合反応は水銀キセノンランプ照射下、照射強度  $20 \text{ mW/cm}^2$  で行い、St および AA で行う際には、モノマーの飽和蒸気圧下および常温で、NIPAm で行う際は、モノマー飽和蒸気圧下、および反応時温度  $80^\circ\text{C}$  で行った。

### 第3項 分析

重合操作後、樹脂基盤上に析出した生成物の分析は、以下の方法で行った。蛍光観察は、AS-ONE (株) 製 ハンディーUV ランプを用いて  $365 \text{ nm}$  の光を照射して行った。生成物の化学構造の解析には FT-IR を用いて行った。FT-IR の測定には、サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製 Nicolet iZ10 を使用し、減衰全反射 (attenuated total reflection, ATR) 法で測定した。生成物の濡れ性評価のために、KYOWA (株) 製 接触角測定装置 Drop Master DMS-401 を使用して、着液後  $5 \text{ s}$  後の静的接触角を測定した。

#### 第4項 各種モノマーの重合性

特性の異なるモノマーとして、疎水性ポリマーPSt のモノマーとして St、親水性ポリマーポリアクリル酸のモノマーである AA（飽和蒸気圧 0.413 kPa (20℃)）と温度応答性ポリマー poly(N-isopropylacrylamide)（PNIPAm）のモノマーである NIPAm（飽和蒸気圧  $0.232 \times 10^{-4}$  kPa (25℃)）を用いて、PMMA 基盤表面での重合性を調べた。重合は、前節での St と同様の条件で行い、生成物の確認は FT-IR（ATR 法）を用いて行った。PMMA 基盤とその表面で St、AA、および NIPAm を光気相重合した後の生成物の分析結果を Figure 2-6-4-1 に示す。St を重合した後の基盤表面の FT-IR スペクトルは、Figure 2-5-1 で示したスペクトルと同じであった。AA を重合した後の基盤表面のスペクトルは、カルボニル基の C=O 伸縮振動 ( $\nu_{C=O}$ ) の吸収ピークが  $1705\text{ cm}^{-1}$  に観測され、PMMA 基盤の  $1722\text{ cm}^{-1}$  に比べて低波数側にシフトしていることから、ポリアクリル酸（PAA）由来のカルボキシル基の共存を示唆している。NIPAm を重合した後の基盤表面の FT-IR スペクトルは、 $3300\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ )、 $1646\text{ cm}^{-1}$  (Amide I)、および  $1546\text{ cm}^{-1}$  (Amide II) に PMMA 基盤にはない PNIPAm 由来の吸収ピークが確認された<sup>8</sup>。

以上の結果から、AA と NIPAm の光気相重合によって、St と同様に PMMA 基盤上に、それぞれのモノマーに対応したポリマーPAA および PNIPAm が析出したことが確認された。

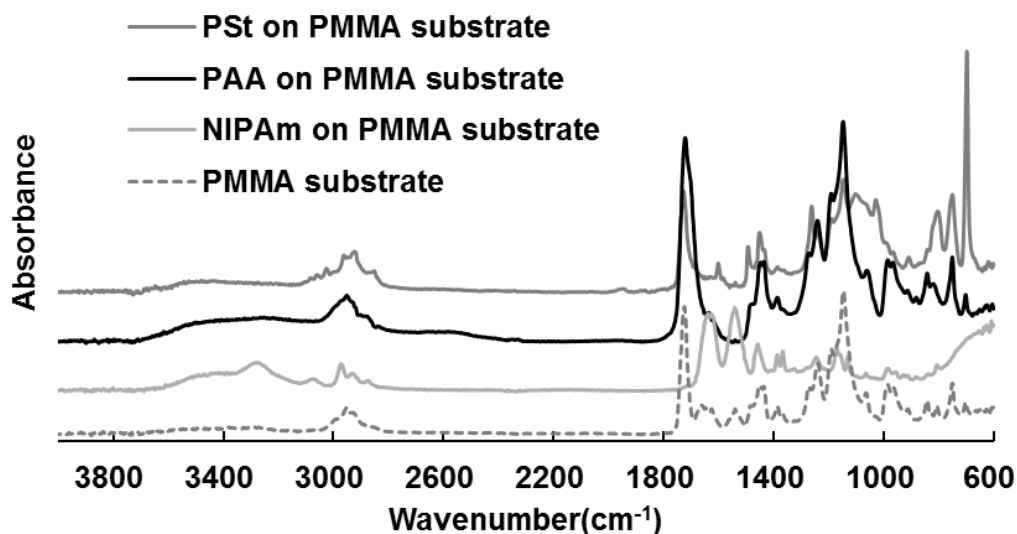


Figure 2-6-4-1. 各種モノマーを重合した PMMA 基盤表面の FT-IR スペクトル

#### 第5項 光気相重合ポリアクリル酸（Poly(acrylic acid) : PAA）の特性評価

PAA は、よく知られた親水性ポリマーである。特にカルボキシル基のアルカリ金属塩の形成によって、高い親水性を示す。そこで、AA の光気相反応を行った後の PAA 析出 PMMA 基盤表面において、水滴に対する静的な接触角を測定することにより、表面の親水性（濡れ性）の変化を評価した。特に、PAA の濡れ特性は、イオン乖離によって著しく変

化するので、同表面に対して、HCl および NaOH 処理を交互に 3 回繰返し行うことに伴う基盤表面の濡れ性の繰返し変化を調べた。

濡れ性の評価を行った結果 (Figure 2-6-5-1)、光気相反応直後の表面は  $58.3^{\circ}$  の静的な接触角を示し、PMMA 基盤の  $86.4^{\circ}$  よりも低い接触角が確認された。これは、PMMA 基盤表面がより親水性の成分によって覆われたことを示している。さらに、HCl および NaOH 処理による濡れ性の変化は、HCl 処理を行うと接触角  $83\sim 86^{\circ}$  の撥水性を示し、一方、NaOH 処理を行うと接触角  $23\sim 25^{\circ}$  の気相重合直後よりもさらに高い親水性を示した。この接触角の変化は 3 度の処理の繰返しに伴い、ほぼ同じ結果が再現性良く得られた。

以上の結果は、表面に積層されたアクリル酸由来の表面層が、酸/アルカリ処理によって濡れ性のスイッチング機能を発現したことを示している。さらに、興味深い点は、PMMA 基盤上に積層されたアクリル酸由来の生成物は、本実験での酸/塩基処理 (各処理後の水洗浄処理を含む) 条件下では容易に溶出されないことを示しており、これは、光気相反応に伴う PAA の基盤表面へのグラフト反応の進行を示唆している<sup>9</sup>。

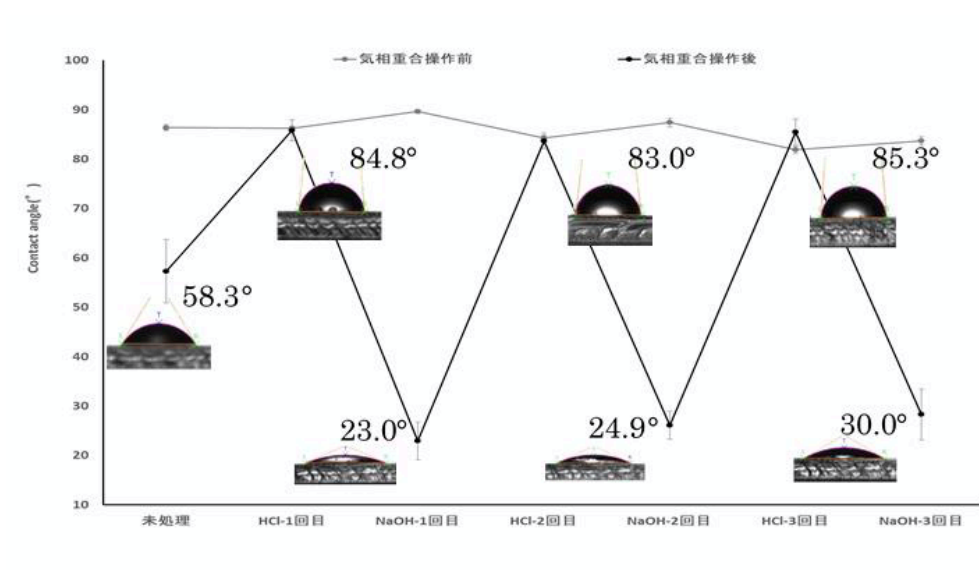


Figure 2-6-5-1. PMMA 基盤表面でのアクリル酸の光気相重合後と HCl および NaOH 処理後の基盤表面の静的な接触角の繰返し変化

## 第7節 X-Y ステージを用いた光気相重合による描画

前節までの結果より、光気相重合法によって樹脂基盤上にナノ～マイクロスケールでのポリマーの生成が確認された。本節では、樹脂基盤上に対し任意の線状デザインによるシームレスな描画と化学的多機能化を X-Y ステージと 3 種のモノマーガスの切り替え操作を行うことで検討した。

### 第1項 実験方法

3 種のモノマーを用いるために、反応容器を Figure 2-7-1-1 に変更し、基盤表面への光照射を光ファイバー（照射径  $\phi 0.5\text{ mm}$ ）を通して行った以外は、第4節と同様の方法を用いて光気相重合による描画実験を行った。St と AA を用いて行う際には、モノマーの飽和蒸気圧下（St:  $0.67\text{ kPa}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) , AA :  $0.413\text{ kPa}$  ( $20^\circ\text{C}$ )) に常温で行い、NIPAm を用いて行う際は、モノマー飽和蒸気圧下 ( $2.32 \times 10^{-5}\text{ kPa}$  ( $25^\circ\text{C}$ )) に反応時温度  $80^\circ\text{C}$ で行った。光照射条件は、いずれもキセノンランプ照射下、照射強度  $17\text{ mW/cm}^2$ で行った。光重合基盤を自由に動かすシステムとして、反応容器を載せることが可能なシグマ光機（株）製 X-Y ステージ SGSP-20-35、それを制御するシグマ光機（株）製コントローラー SHOT702 を用いて、Figure 2-7-1-2 に示した線状デザインの描画プログラムに従って反応容器を動かし、光ファイバーで照射して光気相表面重合を行いながら光描画を行った。

初めに St の入った側管のみ開放し、基盤の入った反応容器を St の飽和蒸気圧とした。この基盤に対して、光ファイバーを用いた微小照射領域での光気相重合を行いながら、X-Y ステージを用いて重合基盤をプログラムに従って動かした。このとき、X-Y ステージの描画速度は  $5\text{ }\mu\text{m/s}$ 、光照射強度は  $17\text{ mW/cm}^2$ で行った。St による光気相重合処理ステップが終了した後、St モノマー保持側管と反応容器との間のコックを閉じ、反応容器中の St モノマー蒸気を減圧脱気した。次に、AA の入った側管のコックを開放し、反応容器内を AA 飽和蒸気圧条件とした。AA 飽和蒸気圧下に、光ファイバーを用いて光気相重合を行いながら、重合基盤を含む反応容器を載せた X-Y ステージをプログラムに従って動かした。このとき、X-Y ステージの移動速度は  $10\text{ }\mu\text{m/sec}$ 、光照射強度は、 $17\text{ mW/cm}^2$ で行った。AA による光気相重合処理ステップが終了した後、AA モノマー保持側管と反応容器との間のコックを閉じ、反応容器中の AA モノマー蒸気を減圧脱気した。最後に NIPAm の入った側管のコックを開放し、反応容器内を NIPAm 飽和蒸気圧条件とした。反応装置全体を  $80^\circ\text{C}$ の恒温槽内に移し、NIPAm 飽和蒸気圧下に光ファイバーを用いたスポット照射域での光気相重合を行なった。このとき、光照射時間は 5 分、光照射強度は、 $17\text{ mW/cm}^2$ で行った。

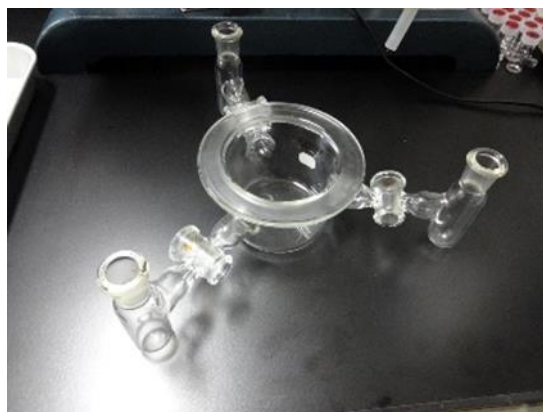


Figure 2-7-1-1. X-Y ステージを用いた光気相重合に用いた反応容器

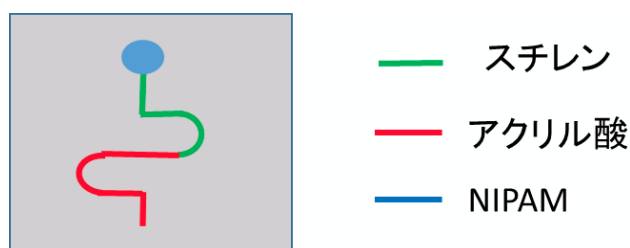


Figure 2-7-1-2. 3 種類のモノマーを用いて基盤表面に描く線状デザイン原画

## 第2項 光気相重合による線状デザインの描画結果と考察

モノマーとして **St**、**AA**、および **NIPAm** の三種類を用いて、X-Y ステージによる描画手法とスポット照射光気相重合とを組み合わせ合わせた重合操作を行った結果、**PMMA** 基盤上には、Figure 2-7-1-2 に示した線状デザイン原画が再現されていると考えられる。このことを確認するために、重合後の基盤表面に **365 nm** の光を照射しての蛍光観察 (Figure 2-7-2-1) と顕微 FT-IR によるマッピング・スペクトル分析を行った (Figure 2-7-2-2)。

Figure 2-7-2-1 に示した蛍光観察の結果、使用したモノマー種によって、蛍光強度特性は異なるものの、原画どおりの線状デザインが確認された。したがって、光気相重合操作中に 3 種類モノマー蒸気を切り替える操作を行っても、デザインどおりのパターンが描かれることが確認された。この結果は、異なるモノマー蒸気を入れ替えても、基盤表面上ではシームレスに継続した線状デザインとして形成できることを示している。

得られた基盤表面の画像パターンが、用いた 3 種類のモノマー由来のポリマーから成っているかということを確認するために、顕微 FT-IR イメージマッピング分析を行った。赤外波数  $1730\text{ cm}^{-1}$  でイメージマッピングを行った結果を Figure 2-7-2-2 に示す。図の上部の大きな丸い部分は、**PNIPAm** の積層により形成された部分であり、それに続く蛍光強度の弱い部分は **PSt** の積層部分であり、さらに続く強度の強い部分は **PAA** の積層であると考えられる。これらの結果は、同一基盤表面で、逐次的に光気相重合を実施することによ



り、各重合体の積層部分が連続的に接合し、かつそれぞれの積層部分が個々の化学構造を反映した化学特性を有していることが推測される。すなわち、異なる気相モノマーを用いて逐次的に光気相重合による描画を行った結果、異なる化学特性を有する連続的な微細回路が基盤上に形成されることを示している。

以上のように、コンピュータ制御された X-Y ステージ上での化学的性質の異なる 3 種類の気相モノマーを用いた光気相重合により、予めデザインした多機能型微細回路が基盤表面に再現できることが確認された。

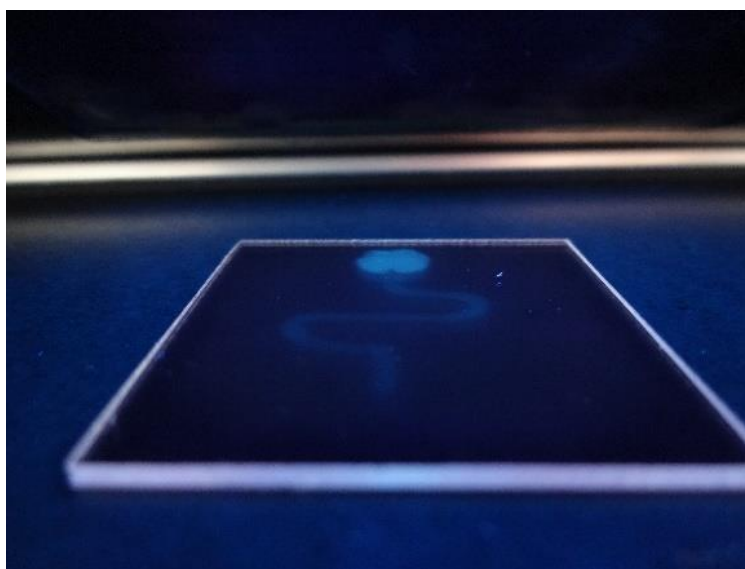


Figure 2-7-2-1. 3 種類の気相モノマーを用いて逐次光気相重合後、365 nm の光を照射した蛍光特性の観察

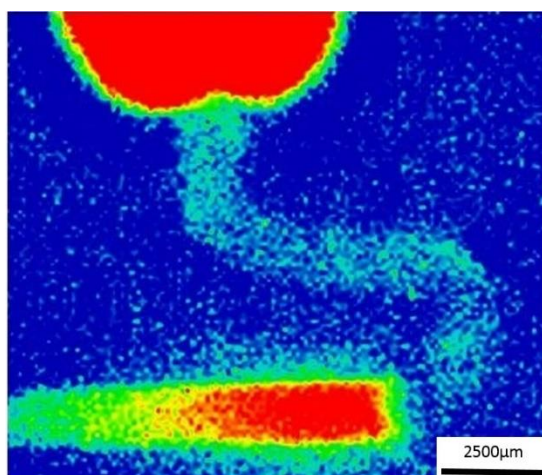


Figure 2-7-2-2. 顕微 FT-IR による描画部分のイメージング（検出波数：1730  $\text{cm}^{-1}$ ）

## 第8節 総括

本章では、光気相重合の特徴、すなわち、光照射領域内での重合と気相モノマーの交換の容易さをいかし、化学的多機能型マイクロリアクターへの応用の可能性を検討した。具体的には、マイクロリアクターの流路内に任意の化学的機能を付加することを目的として複数の化学特性の異なる気相モノマーを用いて光気相重合を検討した。

はじめに、樹脂基盤上での光気相重合の進行の速度を検討した結果、異なる時間での光照射後の樹脂基盤表面にはいずれの場合も重合体の生成が確認された。さらに、光照射条件を制御することで、ナノスケールでのポリマーの積層を制御できることがわかった。

次に、予め設計された化学的特性の異なる線状デザインを基盤上に再現することを目的に、光ファイバーによるスポット照射とコンピュータ制御した X-Y ステージを用いて、光気相重合による微細な線状デザイン描画を検討した。重合後の基盤表面を顕微 FT-IR を用いて表面分析した結果、そのマッピングイメージから、設計に基づいて逐次的にモノマーを入れ替えて光重合を行うことで、予めデザインされた化学特性の異なる 3 種のポリマーから成るシームレスな微細回路が樹脂基盤上に再現できることを確認した。

以上のことから、光気相重合を用いて基盤表面に任意のデザインおよび化学的機能を付加できることが示された。

今後、光照射範囲のマイクロまたはナノスケール化や、異なるポリマー種の積層により 3 次元的気相重合デザインを行なっていくことが可能であり、これにより、更なる応用展開が拡大すると考えられる。

### 参考文献：

- <sup>1</sup> 特許公開番号：特開昭 56-144478.
- <sup>2</sup> <https://3dprintingindustry.com/news/mit-software-converts-mris-into-3d-printable-heart-models-in-just-one-hour-57850/> 3D PRINTING INDUSTRY (2016. 11. 6).
- <sup>3</sup> 萩原恒夫, 素形材, **46**[6], 19-23 (2005).
- <sup>4</sup> M. Yasutake, S. Hiki, Y. Andou, H. Nishida, and T. Endo, *Macromolecules*, **36**, 5974-5981 (2003).
- <sup>5</sup> Y. Andou, M. Yasutake, H. Nishida, and T. Endo, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **20**, 523-528 (2007).
- <sup>6</sup> 草壁 克己, 外輪 健一郎, マイクロリアクタ入門, 米田出版, pp. 19-24 (2008).
- <sup>7</sup> A. Smirnova, H. Shimizu, Y. Pihosh, K. Mawatari, and T. Kitamori, *Analytical Chemistry*, **88**, 10059-10064 (2016).
- <sup>8</sup> B. Sun, Y. Lin, and P. Wu, *Applied Spectroscopy*, **61**[7], 765-771 (2007).
- <sup>9</sup> M. Yasutake, Y. Andou, S. Hiki, H. Nishida, and T. Endo, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **205**, 492-499 (2004).

### 第3章 気相表面重合による共重合特性

#### 第1節 はじめに

近年、光造形技術や3Dプリンティング技術の向上は、プラスチック成型体の作製をより容易にかつ高度な形状制御を可能にしてきた。しかしそれらの多くは単一のプラスチックによって作製されており、高分子が持ちうる様々な機能性においては非常に限られたものとなっている。市場にある高分子物質の多くは2種類以上のモノマーユニットで構成された共重合体であり、共重合は高分子の様々な機能性発現において重要な反応である。

物質表面において、様々な共重合体を付加することで任意の機能性表面の作製が可能である。例えば、抗血栓性人工血管<sup>1</sup>や防汚塗料<sup>2</sup>のように、医療分野から海洋産業分野と幅広い分野において多くの利用がなされている。さらに、例えば、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体のように、共重合の反応を制御することで、同じ共重合体であるにもかかわらず、異なる物性を発現するため、よりフレキシブルな構造設計が可能である。

しかし、近年開発されてきた多くの重合制御技術においては、重合触媒や助触媒に希少資源を用いるなど、あるいは成長末端の制御を行うために多くのステップを要するなど、様々な問題や課題もある<sup>3,4,5</sup>。この問題や課題を解決する方法の一つに、成長末端を物理的に制御する技術である気相表面重合法(VASP)がある。VASPは、必要最小限の原料モノマーのみを用いた反応であり、溶剤フリーの反応であるため、再結合や不均化反応のような2分子停止反応やモノマー以外物質への連鎖反応も起こらないため、成長末端の重合活性を比較的容易に維持することができる<sup>6</sup>。また、気相からモノマーを供給する反応であるため、モノマーガスを切り替えることで、別の機能付加体を合成することが容易である。さらに前章でも述べたように、重合成長末端は固体表面に固定化され、リビング的な重合特性を発現する。その結果、Yasutakeらは、本気相表面重合法を用いてフリーラジカル重合開始剤によるMMA-Stブロック共重合体の生成に成功している<sup>7</sup>。

前章では、光により気相重合を制御することで、基盤表面の形状・機能デザインについて検討を行った。本章では、さらなる機能性付加の可能性を追及するために共重合の制御について検討した。液相における共重合性に関しては膨大な研究の蓄積があるが、気相での共重合特性に関してはほとんど先行研究が見出されない。重合成長末端の運動性が抑制され、一方、ガス状のモノマーの運動性は極端に高いという条件は、液相重合とは異なる共重合特性があると予測される。そこで、本章では、共重合におけるモノマー反応性比を算出することで、気相重合における共重合特性を明らかにすることを目的とする。これにより、より精密な共重合の制御が可能になると考えられる。ここでは、液相重合時のモノマー反応性比 $r_1$ と $r_2$ が比較的近く共重合しやすいモノマーとして、StとMMAを選択した。文献で報告された数多くの液相でのモノマー反応性比の平均値： $r_{St}$  0.5~0.55、 $r_{MMA}$  0.45~0.5から、ほぼ均一な理想的ランダム共重合性の組み合わせである。このランダム共重合性が気相表面重合ではどのように変化するか、また、その要因は何かについて検討を行った。

## 第2節 気相表面共重合による反応性比の算出方法

### 第1項 モノマー反応性比

モノマー反応性比を表すために、モノマー $M_1$ と $M_2$ のランダム共重合を例にして以下に素反応を示す。成長末端ラジカルの性質が末端モノマーユニットによってみ決定され、前末端の影響を受けないと仮定した場合、Figure 3-2-1-1に示すように4つの成長反応が考えられる。

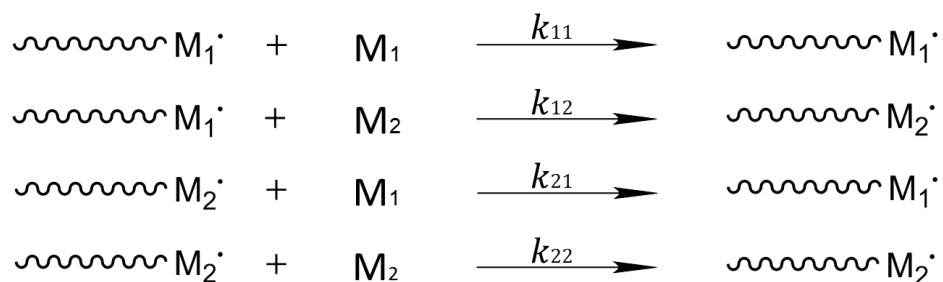


Figure 3-2-1-1. 共重合における成長末端ラジカルとモノマーとの組み合わせ

これら $M_1$ と $M_2$ の消費速度は次式(1)と(2)で与えられる。

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad (1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1\cdot][M_2] + k_{22}[M_2\cdot][M_2] \quad (2)$$

したがって $M_1$ と $M_2$ の消費速度の比は式(3)のように表すことができる。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1]}{k_{12}[M_1\cdot][M_2] + k_{22}[M_2\cdot][M_2]} \quad (3)$$

ここで成長ラジカル濃度について、ラジカル濃度が一定である定常状態を仮定すると $[M_1\cdot]$ と $[M_2\cdot]$ の変化量が等しくなるため以下の式(4)が成り立つ。

$$k_{12}[M_1\cdot][M_2] = k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad (4)$$

この式(4)と次式(5)で定義されるモノマー反応性比の式を式(3)に代入すると、以下の式(6)が得られる。

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (5)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (6)$$

この式(6)は、あるモノマー濃度 $[M_1]$  と  $[M_2]$ のとき、瞬間的に得られる共重合体の組成を表していることから共重合体組成式、もしくは **Mayo-Lewis** 式と呼ばれる。ここで定義した  $r_1$ 、 $r_2$  をモノマー反応性比と呼ぶ。モノマー反応性比は両モノマー間において成立する値であり、共重合のしやすさを示す尺度として使われている。定性的には  $r_1$  はポリマー成長末端  $M_1 \cdot$  に対するモノマー  $M_1$  と  $M_2$  の相対反応性であり、 $r_2$  はポリマー成長末端  $M_2 \cdot$  に対するモノマー  $M_2$  と  $M_1$  の相対反応性であるため、これらの値が 1 よりもはるかに小さければ  $M_1$  と  $M_2$  は交互に共重合体鎖中に入りやすく、1 よりもはるかに大きければブロック的に入りやすいことを示している。よってモノマー反応性比を知ることは共重合体を作成する上で、得られる共重合体のシーケンス組成を推測する重要な情報となる。

## 第2項 具体的なモノマー反応性比の算出法とその問題点

モノマー反応性比を算出する具体的な方法としては、従来から以下のような方法が用いられてきた。

- Mayo-Lewis 法
- Fineman-Ross 法
- Kelen-Tudos 法

これらの方法は、従来から汎用的に使われてきたものであるが、同時に欠点の多い方法として問題視されてもきた。その問題点として次の3つが挙げられる。

- (1) まず一つ目は、図上解析での任意性である。モノマー反応性比を算出する場合、従来の方法では、通常、図上解析を使用する。図上解析では、個々の実験データから得られる複数の線が1点に交わることが前提であるが、実際は1点に交わらず、多数の交点からなる多角形となる。この場合、最も確からしい値：最確値を求めることになるが、任意性に依存するため誤差が生じやすい。また、多角形の形状によっては最確値を算出できない場合もある。
- (2) 2つ目は、初期の仕込みモノマー組成を利用する点である。フリーラジカル共重合では、開始剤から生成したラジカルから瞬時に成長反応が進行し、停止反応によって共重合体が形成されるため、瞬間的な時点での両モノマーの濃度から確率論的に組成が決定される。しかし、共重合が進行するにつれて、 $r_1$ と $r_2$ が異なる場合、両モノマーの消費速度の差によりモノマー組成に変化が生じるため、共重合の進行とともに、組成の異なる共重合体が生成するようになる。よって共重合の初期と中期、後期では、異なった組成の共重合体が生成する。しかし、従来のモノマー反応性比を算出する方法では計算式の複雑化を避けるために、組成があまり変化してないと見做される低重合率（5%以下）の範囲内で、仕込みモノマー組成： $[M_1]$  と  $[M_2]$  をそのまま適用できるとしている。
- (3) 3つ目は、線形化法での不合理な重み付けの影響がある点である。モノマー反応性比を算出する際、各プロットから最小二乗法を用いて傾きと切片を出す。しかしこの場合、原点から遠い位置にある点の寄与率がどうしても大きくなり、算出される値、特に傾きについては、遠い地点のプロットの影響が相対的に大きく影響してしまうため、誤差が大きくなりやすい。

### 第3項 改良されたモノマー反応性比の算出法 YIO-NLLS 法

前項で述べた問題点を改善した方法の一つが山田、板橋、大津らによって考案された非線形最小二乗法（YIO-NLLS 法）である<sup>8,9</sup>。山田らは、**Tidwell** の考案した非線形最小二乗法<sup>10,11</sup>に重み付けを考慮した関係式を付け加えることで、上記に記した三つの問題点をある程度解決することに成功した。下式(7a)、(7b)、(8a)、および(8b) に YIO-NLLS 法の中心となる式を示す。

$$\Delta r_1 = \frac{\sum \frac{F_{r2i}}{L_i} \sum \frac{F_{r2i} F_i^0}{L_i}}{\sum \frac{F_{r1i}^2}{L_i} \sum \frac{F_{r2i}^2}{L_i} - \left( \sum \frac{F_{r1i} F_{r2i}}{L_i} \right)^2} - \frac{\sum \frac{F_{r1i} F_{r2i}}{L_i} \sum \frac{F_{r2i} F_i^0}{L_i}}{\sum \frac{F_{r1i}^2}{L_i} \sum \frac{F_{r2i}^2}{L_i} - \left( \sum \frac{F_{r1i} F_{r2i}}{L_i} \right)^2} \quad (7a)$$

$$\Delta r_2 = \frac{-\sum \frac{F_{r1i} F_{r2i}}{L_i} \sum \frac{F_{r1i} F_i^0}{L_i}}{\sum \frac{F_{r1i}^2}{L_i} \sum \frac{F_{r2i}^2}{L_i} - \left( \sum \frac{F_{r1i} F_{r2i}}{L_i} \right)^2} + \frac{\sum \frac{F_{r1i}^2}{L_i} \sum \frac{F_{r1i} F_i^0}{L_i}}{\sum \frac{F_{r1i}^2}{L_i} \sum \frac{F_{r2i}^2}{L_i} - \left( \sum \frac{F_{r1i} F_{r2i}}{L_i} \right)^2} \quad (7b)$$

$$\Delta r_1 = r_1^0 - r_1 \quad (8a)$$

$$\Delta r_2 = r_2^0 - r_2 \quad (8b)$$

しかし、上記の YIO-NLLS 法は、実際に共重合反応解析に適用しようとした際、極めて煩雑な計算を必要とするため、非常に使いづらいことが問題であり、実際、山田、板橋、大津らも、以後の研究に YIO-NLLS 法を利用せず簡便法に依存してきた。そこで、西田らは、YIO-NLLS 法を表計算ソフト"EXCEL"上でプログラム化することで、必要な値を用いて反応性比を容易に算出することに成功した<sup>12,13</sup>。このプログラムを用いて octafluorocyclopentene（OFCPE）と ethylvinylether（EVE）および OFCPE と cyclohexylvinylether（CHVE）との液相共重合におけるモノマー反応特性について既に報告している。そこで、本 YIO-NLLS 法を気相重合に応用し、気相共重合における共重合特性をより正確に把握するため、液相重合の共重合特性と比較検討した。

### 第3節 液相重合による反応性比の導出

先に、Figure 3-2-1-1 に示したように、2 種のコモノマーの共重合は、二つの成長末端活性種と二つのコモノマー種との反応の選択性に依存する。しかしながら、そればかりでなく、成長末端活性種周辺の溶剤分子、ポリマー分子、前末端基などの影響を受ける。しかも、液相中での成長末端活性種は溶解しているために自由度が大きい。しかし、気相表面重合では、成長末端活性種の周りには、影響因子としてポリマー分子の前末端基と気相中のモノマー分子しか存在しない。しかも、ポリマー分子が固体表面に固定化されているために、重合成長末端活性種の運動性が制限されており、気相中からのモノマー分子の衝突も非常に限られた自由度しか与えられない。したがって、液相中での共重合と気相表面重合での共重合では、その共重合反応性において何らかの差異が現れるものと推測される。本章では、液相共重合と気相共重合を比較し、その違いについて検討した。

#### 第1項 試薬

共重合を行うコモノマーとして、St (Wako 特級) と MMA (Wako 特級) を用い、減圧蒸留により St と MMA を単離精製した。減圧蒸留時、前留分 10%と後留分 10%は破棄し、中留分を使用するまで冷暗所にて保存した。

#### 第2項 実験方法

コモノマー：St と MMA を使用して比較としての液相共重合を行った。重合は耐圧試験管を用いて行い、開始剤として 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN、Wako 特級)、を使用し、反応温度は 60℃、反応時間は 3 時間に設定した。また、St と MMA の仕込みモノマー組成は、Table 3-3-2-1 に示したように、1:9～9:1 (wt 比) の範囲で 9 種類準備した。両モノマーを耐圧試験管に入れ、凍結脱気を行い、その後、密封状態で 60℃油浴中に 3 時間セットした。反応後、得られた内容物をクロロホルムに溶解し、メタノール中に再沈殿させた。その後、沈殿物を濾取し、真空オーブン中、60℃で 9 時間乾燥させ、St-MMA 共重合体を得た。

Table 3-3-2-1. St と MMA の液相共重合の仕込みモノマー組成

St:MMA (wt 比)	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
St (mmol)	3.49	6.97	10.5	13.9	17.4	21.0	24.4	27.9	31.4
MMA (mmol)	33.8	30.1	26.3	22.6	18.8	15.0	11.3	7.52	3.76



### 第3項 液相共重合における共重合体ユニット組成の算出

共重合体中のモノマーユニット組成を知るために  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。 $^1\text{H}$  NMR 測定には、日本電子（株）製 JNM-ECP500 (500MHz) を使用し、生成物 3 mg を重水素かクロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.4 ml に溶解し、テトラメチルシラン (TMS) を基準として測定した。共重合体中のモノマーユニット組成は、スペクトル上の St および MMA の特有ピークの面積比より算出した。Morejon ら<sup>14</sup>によって合成された St-MMA 共重合体のスペクトル(Figure 3-3-3-1) を参考に、Figure 3-3-3-2 に実際に測定した  $^1\text{H}$  NMR 測定結果を示す。

Figure 3-3-3-1 より、St ユニット特有のピークとして、6.8~7.2ppm 付近に芳香環水素由来のピークが独立して観測される。また MMA ユニット特有のピークとして、3.4~3.8ppm 付近の  $-\text{COOCH}_3$  基中のメチル基水素由来のピークが独立して観測される。

実際に共重合で得られたサンプル (Table 3-3-2-1、St:MMA=6.97:30.1 wt 比) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを Figure 3-3-3-2 に示す。参考スペクトルと同様の位置にピークが現れたため、St-MMA 共重合体を得られたと考えられる。この  $^1\text{H}$  NMR スペクトルより、St、MMA ユニットそれぞれに由来する特有ピークの面積比より共重合体内のモノマーユニット組成を算出した。Table 3-3-3-1 に結果を示す。

Table 3-3-3-1 に示したように、反応時間 1h では重合率が低く、 $^1\text{H}$  NMR 測定に至らなかった仕込み組成サンプルがあったため、モノマー反応性比算出には、重合時間 2h で得られた共重合体サンプルの組成比と Table 3-3-4-1 に示した重合率の結果を使用して算出した。

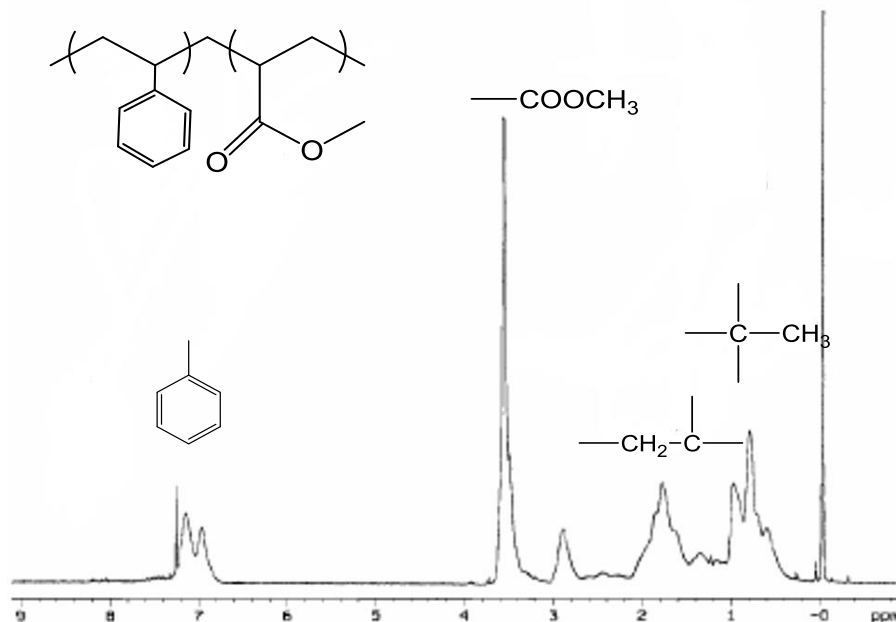


Figure 3-3-3-1. St-MMA 共重合体の参考  $^1\text{H}$  NMR スペクトル<sup>12</sup>

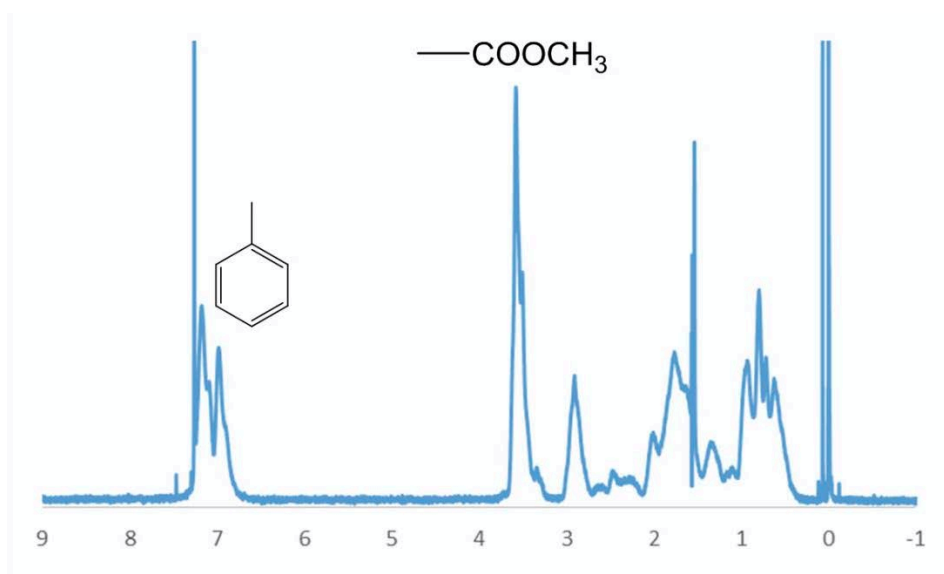


Figure 3-3-3-2. St-MMA 液相共重合体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

Table 3-3-3-1. St-MMA 液相共重合体中のモノマーユニット組成

St:MMA (wt 比)	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
(mol 比)	1 : 9.68	2 : 8.63	3 : 7.51	4 : 6.50	5 : 5.40	6 : 4.29	7 : 3.24	8 : 2.16	9 : 1.08
モノマーユニット組成 (mol 比)									
重合時間									
1h	24:76	27:73	---	49:51	59:41	---	68:32	---	90:10
2h	21:79	26:74	50:50	37:64	60:40	69:31	79:21	84:16	89:11
3h	22:78	25:75	36:64	53:47	60:40	75:25	80:20	83:17	94:6

#### 第4項 液相共重合における重合率の算出

Table 3-3-2-1 の条件で共重合を行った際の重合率は、仕込みモノマーの重量に対する生成したポリマーの重量比から算出した。その結果を Table 3-3-4-1 に示す。重合率は、1h の場合 1.00～3.66%、2h で 3.92～7.51%、3h の場合、4.41～11.45%であった。従来のモノマー反応性比の算出方法の場合、モノマー反応性比を算出するためには、理想的には5%以下で、かつ同一重合率で比較することが有効である。重合率が10%以上の場合、重合に伴うモノマー組成比の変化のファクターが大きく表れる。本研究で用いた YIO-NLLS 法は、重合率も考慮に含めた関係式であるため、理論的にはどのような重合率であっても計算プロセスの中で補償されるため支障はないが、精製プロセスでの溶出などの誤差要因を考慮すると一定重合率で比較したほうが望ましい。したがって、重合率が一定の範囲内にある共重合体データを使用することとし、重合率の分散範囲が狭く、 $^1\text{H}$  NMR 測定に必要なサンプル量が得られる重合時間 2h の実験データを使用してモノマー反応性比を算出した。

Table 3-3-4-1. St-MMA 共重合体の重合率

St:MMA (wt 比) (mol 比)	1:9 1 : 9.68	2:8 2 : 8.63	3:7 3 : 7.51	4:6 4 : 6.50	5:5 5 : 5.40	6:4 6 : 4.29	7:3 7 : 3.24	8:2 8 : 2.16	9:1 9 : 1.08
共重合体の重合率 (%)									
重合時間									
1h	3.03	2.45	1.77	3.66	2.67	1.07	2.47	1.00	1.63
2h	6.84	5.78	3.92	7.51	5.80	2.71	5.62	5.02	4.17
3h	11.4	8.56	6.05	11.4	9.06	4.41	8.65	7.53	5.74

## 第5項 液相共重合におけるモノマー反応性比の算出

St と MMA との液相共重合におけるモノマー反応性比は YIO-NLLS 法を使用したモノマー反応性比算出プログラムによって求めた。モノマー反応性比を算出するために、St と MMA の仕込みモノマー組成、共重合体内モノマーユニット組成、および重合率をパラメーターとして使用して算出した。Table 3-3-5-1 に St-MMA の反応性比プログラム入力シートを示す。このプログラムの入力シートでは、黄色で色塗りされたセル内に必要な数値、ここではモノマー分子の元素の数、密度、仕込みモノマー組成、共重合体内モノマーユニット組成、および重合率を入力する。これらの値を元にモノマー反応性比を算出した。

YIO-NLLS 法を使用したモノマー反応性比算出プログラムによる $r_1$ 、 $r_2$ 値の算出結果を Figure 3-3-5-1 および 3-3-5-2 に示す。これらの結果より、算出された反応性比は、試行回数 15 回付近から値が収束した。これにより、各モノマーの反応性比は、 $r_{\text{St}} 0.28$ 、 $r_{\text{MMA}} 0.33$  となった。

Table 3-3-5-1. St-MMA のモノマー反応性比算出プログラムの入力シート

共重合解析

Sample Name: St-MMA(2h)

Monomer Information

Monomer		Chemical Composition				
		C	H	O	N	F
M1	St	8	8	0	0	0
M2	MMA	5	8	2	0	0

Atomic Weight				
C	H	O	N	F
12.011	1.008	15.999	14.007	18.998

Monomer		MW	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	C (wt %)	H (wt %)	F (wt %)
M1	St	104.152	0.909	92.25747	7.742530148	0
M2	MMA	100.117	0.936	59.98482	8.054576146	0

Copolymerization Results

No.	Amount of monomer		[M1], mole fraction (x)	Copolymerization results				Conversion		
	(cm <sup>3</sup> )			Yield (g) (t)	C(%) (w x 100)	H(%) (w x 100)	[M1], mole fraction (y) C	[M1], mole fraction (y) H	mole/mole (z) C	mole/mole (z) H
	M1(u)	M2(v)								
1	102.3187	11.445	0.893	0.0447	0.041239	0.003460911	0.89	57720.47587	0.0417	1.92E-07
2	90.28798	22.67607	0.788	0.0542	0.050004	0.004196451	0.84	47599.0693	0.0502	2.82E-07
3	78.25722	33.90715	0.683	0.0606	0.055908	0.004691973	0.79	42569.48446	0.0562	3.53E-07
4	66.79936	44.60341	0.583	0.03	0.027677	0.002322759	0.69	86015.667	0.0271	8.64E-08
6	43.65447	66.20985	0.381	0.0747	0.068916	0.00578367	0.37	34529.59715	0.0751	5.36E-07
7	32.65492	76.47826	0.285	0.0418	0.038564	0.003236378	0.5	61726.72791	0.0392	1.68E-07
8	21.54079	86.85364	0.188	0.0628	0.057938	0.004862309	0.26	41077.32757	0.0578	3.79E-07
9	10.72456	96.95091	0.0936	0.0748	0.069009	0.005791413	0.21	34483.40142	0.0684	5.37E-07

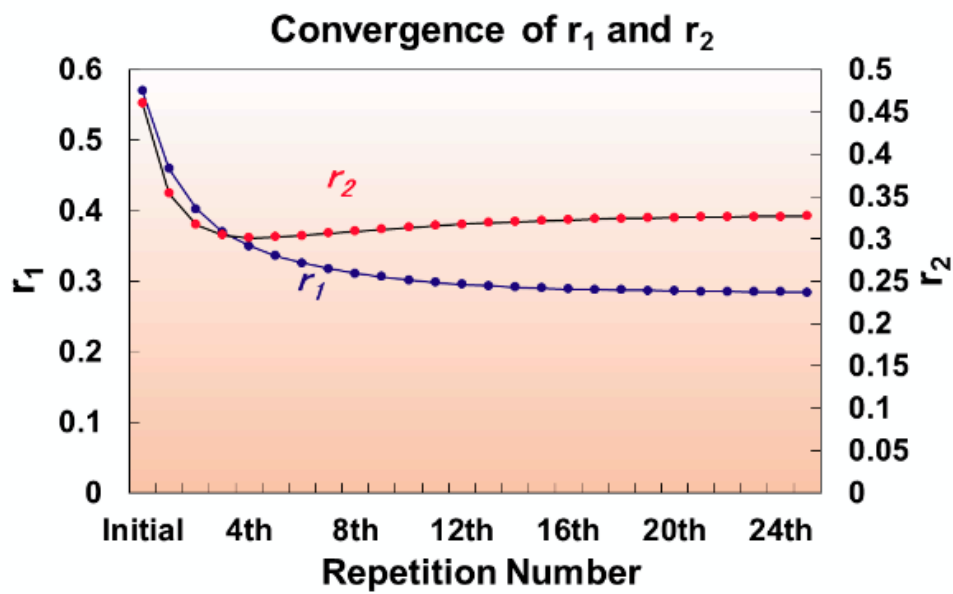


Figure 3-3-5-1. St-MMA のモノマー反応性比プログラムによる $r_1$ と $r_2$  の収束

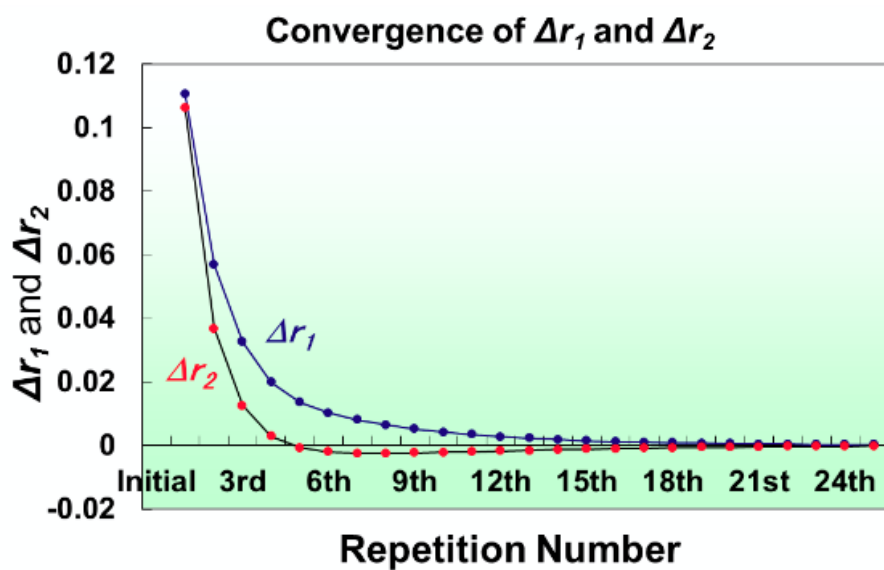


Figure 3-3-5-2. St-MMA のモノマー反応性比プログラムによる $\Delta r_1$ と $\Delta r_2$ の収束

## 第6項 考察

前項で述べたように、St と MMA の液相共重合によって得られた共重体の組成分析結果から YIO-NLLS 法によりモノマー反応性比を算出した結果、St、MMA の反応性比は、 $r_{\text{St}} 0.28$ 、 $r_{\text{MMA}} 0.33$  となった。これらの値は、文献で報告された数多くのモノマー反応性比の平均値： $r_{\text{St}} 0.5 \sim 0.55$ 、 $r_{\text{MMA}} 0.45 \sim 0.5$  (Figure 3-3-6-1) とは少し異なる範囲に見出された。しかし、モノマー反応性比は、共重合の実験条件、例えば、バルク重合か溶液重合か、溶媒の種類、溶媒の量、共重合温度などによってかなり変動すること知られている。Figure 3-3-6-1 に、今まで報告された St-MMA 共重合におけるモノマー反応性比の結果をヒストグラム化して示した。この図の結果より、St、MMA とともに報告されている値は、 $0.2 \sim 0.7$  の範囲に広がっていることがわかる。今回、本液相実験において算出したモノマー反応性比： $r_{\text{St}} 0.28$ 、 $r_{\text{MMA}} 0.33$  は、Figure 3-3-6-1 の報告範囲内に収まっているため、今回使用した YIO-NLLS 法によるモノマー反応性比算出プログラムの結果は、特に異常な値ではないと考えられる。

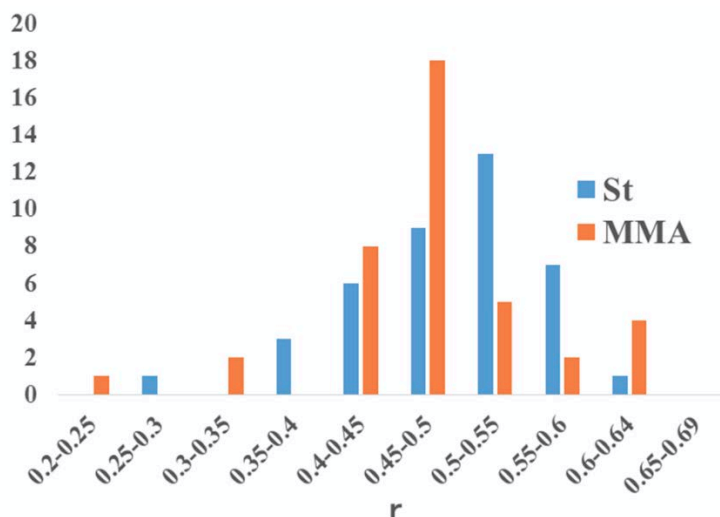


Figure 3-3-6-1. 文献で報告された St、MMA のモノマー反応性比ヒストグラム

#### 第4節 気相重合によるモノマー反応性比の導出

本節では、前節で算出した液相共重合時のモノマー反応性比と比較するために、**St** と **MMA** の気相表面共重合を行い、それぞれのモノマーの反応性比を求めた。

##### 第1項 試薬

コモノマーとして、液相共重合時と同じ **St** (**Wako** 特級) と **MMA** (**Wako** 特級) を用いた。**St** は、減圧蒸留により単離精製した。減圧蒸留時、初留分 10%と後留分 10%は破棄し、本留分は使用するまで冷暗所にて保存した。**MMA** も同様に減圧蒸留により単離精製した。今回、気相表面重合を行う基盤として、モレキュラーシーブス **4A1/8** (**Na<sub>12</sub> [(AlO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>12</sub>] · 27H<sub>2</sub>O**, **Wako** 特級)を使用した。モレキュラーシーブス **4A1/8** は、細孔 4 Å の多孔質構造を持ち、表面積が大きいいため、モノマー濃度が低い気相表面共重合では効果的であると考えられるため、これを選択した。

##### 第2項 共重合実験

**St** と **MMA** を使用した気相表面共重合は、**Figure 3-4-2-1** に示した装置を用いて、以下のような方法で行った。ガラス反応容器（内径 15mm、容器長 14.7cm）内にモレキュラーシーブス 15g を充填し、モノマーガスを定量的に流すフロー法にて実験を行った。開始剤は **AIBN** (**Wako** 特級) を用いて行い、モレキュラーシーブス表面に担持させることで反応基盤とした。**St** と **MMA** はミゼットインピンジャー集塵管（円筒フィルター ビードテック社）に注入後、窒素ガスをバブリングすることで揮発したモノマーガスを反応容器内に導入した。ミゼットインピンジャー集塵管内での重合を防ぐために、重合禁止剤として **4-t-butylpyrocatechol** (**Wako** 特級) を使用した。反応温度は 70℃、反応時間は 6 時間に設定した。反応後、モレキュラーシーブスを取り出し、真空乾燥を行った後に **CDCl<sub>3</sub>** 内に浸漬させることで **St-MMA** 共重合体を溶出分離し、共重合体の収量およびモノマーユニット組成を解析した。

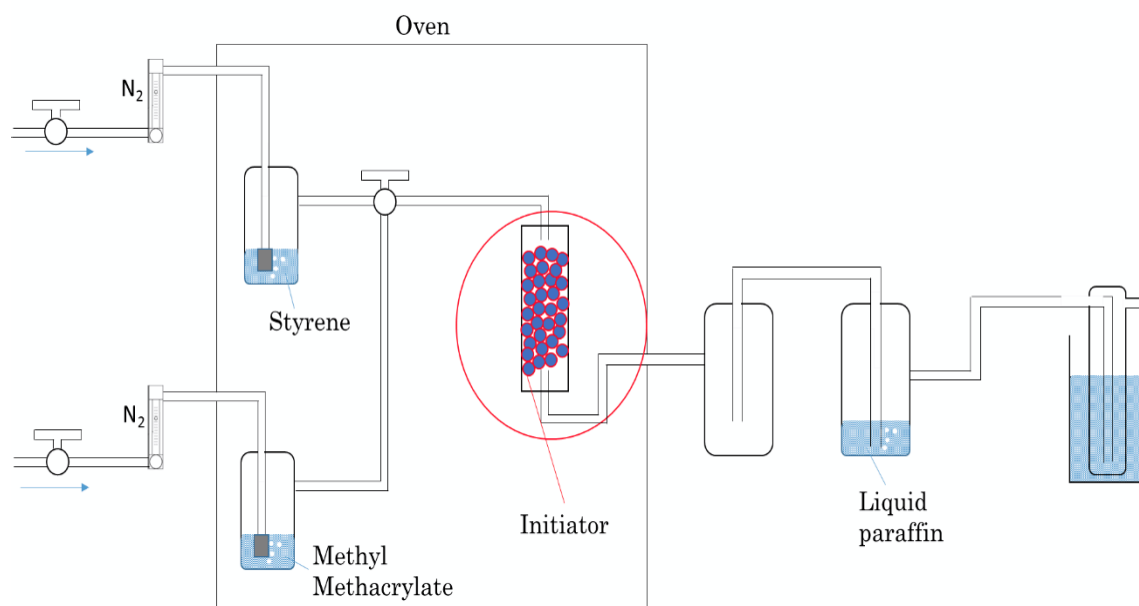


Figure 3-4-2-1. フロー法による気相表面共重合の実験装置図



### 第3項 仕込みモノマー組成の算出

仕込みモノマーの組成は **SIMADZU(株)**製 ガスクロマトグラフ **GC-2014** を使用して分析して求めた。ガスクロマトグラム上のピーク面積よりモノマーの物質量を算出するため、予め、**St** と **MMA** の検量線を作成した。**GC** 分析条件は、**Table 3-4-3-1** の通りである。測定は、ガスタイトシリンジを使用して反応容器内の混合モノマー気体 **15 $\mu$ L** 取り、**GC** に注入した。検出される **St** と **MMA** モノマーの特有ピークの面積から、検量線に基づいて混合モノマー気体中の **St** と **MMA** のモノマー組成比を算出した。

**Table 3-4-3-1.** 仕込みモノマー組成の GC 測定条件

機器名	GC-2014 (SHIMADZU)
カラム	Varian 製 cyclodextrine- $\beta$ -236M-19 キャピラリーカラム (50 m $\times$ 0.25 mm i.d.; film thickness, 0.25 $\mu$ m)
インジェクター温度	220 $^{\circ}$ C
カラム温度	150 $^{\circ}$ C
キャリアーガス	ヘリウム
入口圧	174.8 kPa
全流量	39.7 mL/min
サンプル注入量	15 $\mu$ L

### 第4項 検量線の作成

**St** モノマーの検量線を作製するために、溶媒としてトルエンを使用して、**St** 濃度の異なるサンプル **12** 種類を作製した。これらのサンプルを **GC** に注入し、得られたガスクロマトグラム上の **St** モノマーに由来するピークを確認した (**Figure 3-4-4-1**)。クロマトグラムにおいて、保持時間 **4.049 min** に現れるピークが **St** モノマーであり、**3.575 min** に現れるピークは溶媒のトルエンであった。濃度の異なる **12** 種類の **St** 溶液を同様に **GC** 分析し、それらの測定結果より **Figure 3-4-4-2** に示した検量線を作成した。

一方、**MMA** は溶媒としてクロロベンゼンを使用し、濃度の異なるサンプル **3** 種類のサンプルを作製した。これらのサンプルを **GC** に注入し、得られたガスクロマトグラム上の **MMA** モノマーに由来するピークを確認した (**Figure 3-4-4-3**)。クロマトグラムにおいて、保持時間 **3.522min** に現れるピークが **MMA** モノマーであり、**3.864min** に現れるピークが溶媒のクロロベンゼンであった。濃度の異なる **3** 種類の **MMA** 溶液を同様に **GC** 分析し、それらの測定結果より **Figure 3-4-4-4** に示した検量線を作成した。

以上のようにして作成した **St** および **MMA** モノマーの検量線を用いて、共重合時の供給混合モノマーガス中の成分組成の算出を行った。供給混合モノマーガス中の **GC** 分析結果

の一例を Figure 3-4-4-5 に示す。この図より、供給混合モノマーガス中に St と MMA の 2 成分が存在していることが確認された。それぞれのピーク面積を求め、検量線 Figure 3-4-4-2 と Figure 3-4-4-4 から、St と MMA の物質質量とその mol 組成比を算出した。その結果、下記のように、実際の共重合実験に用いた 5 種類の供給混合モノマーガス中の St : MMA mol 組成比が求められた。

仕込みモノマー組成比：

St : MMA (mol 比) = 7 : 93 , 24 : 76 , 36 : 64 , 63 : 37 , 90 : 10

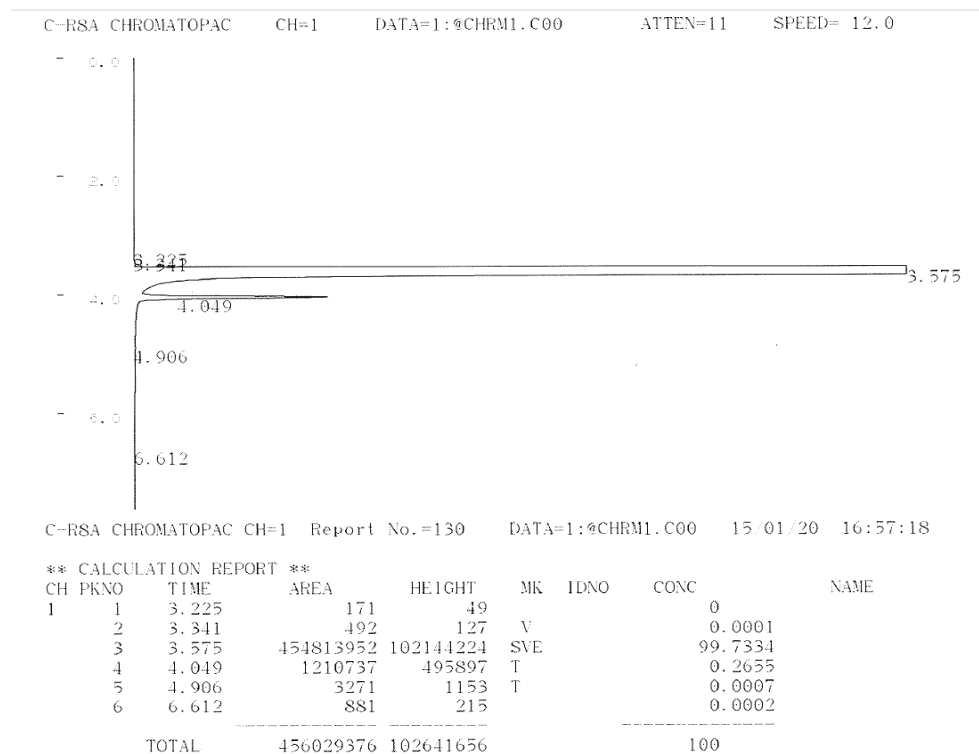


Figure 3-4-4-1. St モノマーのトルエン溶液の GC 分析結果例

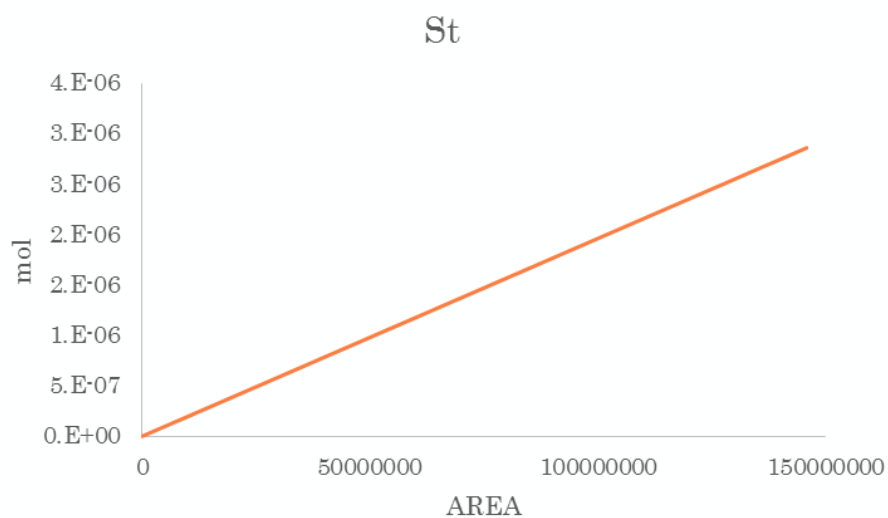
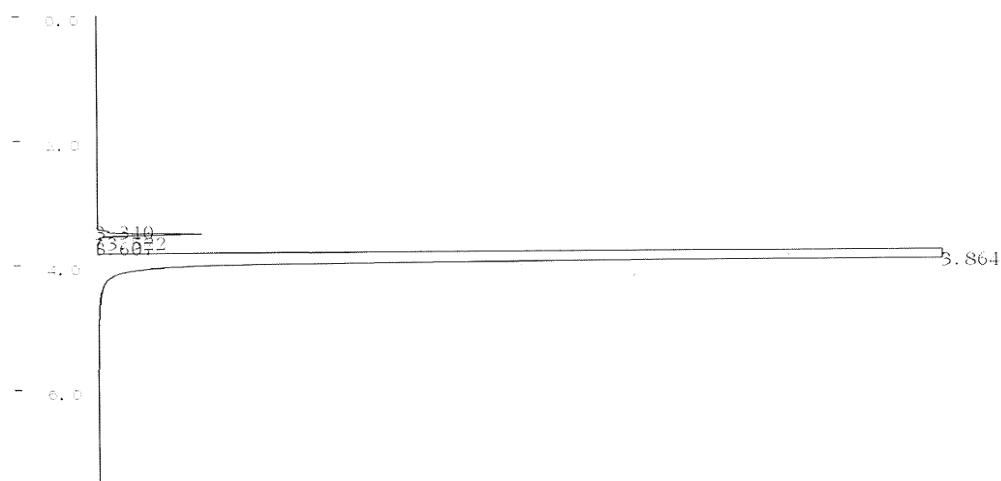


Figure 3-4-4-2. St モノマーの GC 分析用検量線

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN=11 SPEED= 12.0



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=149 DATA=1:@CHRM1.C00 15/01/26 01:33:22

\*\* CALCULATION REPORT \*\*

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	3.34	1732	800			0.0004	
	2	3.522	584897	251901	V		0.1495	
	3	3.607	28803	9536	V		0.0074	
	4	3.864	390547392	102121072	E		99.8427	
TOTAL			391162816	102383304			100	

Figure 3-4-4-3. MMA モノマーのクロロベンゼン溶液の GC 分析結果例

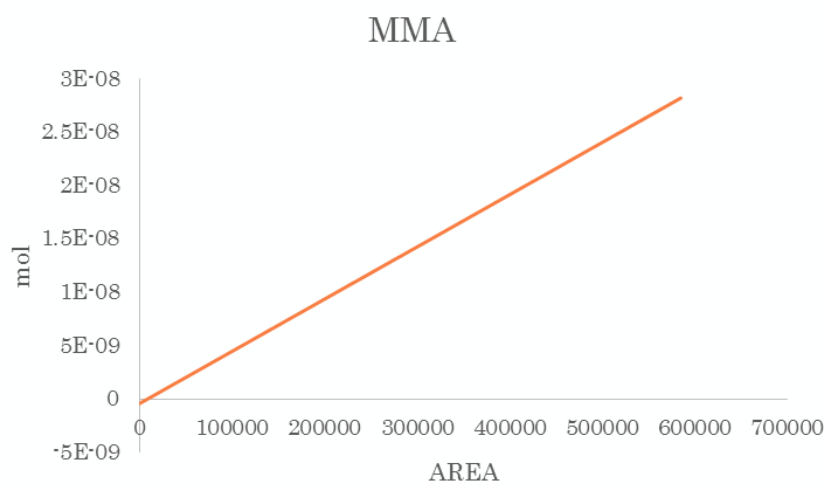
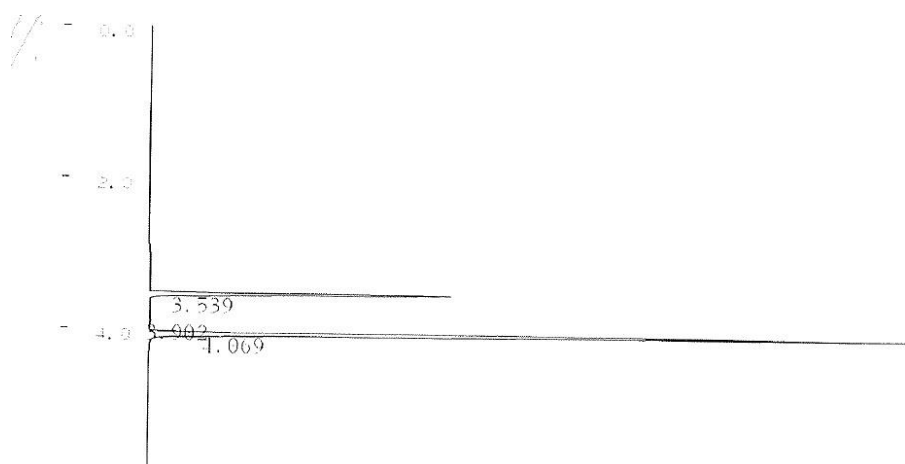


Figure 3-4-4-4. MMA モノマーの GC 分析用検量線



C-RSA CHROMATOPAC CH-1 Report No.=189 DATA=1:CHRM1.C00 16/02/05 01:09:28

\*\* CALCULATION REPORT \*\*

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	3.539	76954	43688			26.3087	
	2	3.902	306	149			0.1046	
	3	4.069	215243	110702			73.5867	
TOTAL			292503	154539			100	

Figure 3-4-4-5. フロー法を用いた気相表面共重合における供給モノマーガス中の St と MMA の GC 分析結果例

#### 第5項 気相表面共重合における共重合体中のモノマーユニット組成の算出

共重合体中のモノマーユニット組成を知るために、モレキュラーシーブス表面から溶出分離した共重合体の  $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。 $^1\text{H}$  NMR 測定には、日本電子（株）製 JNM-ECP500（500MHz）を使用し、生成した St-MMA 共重合体を  $\text{CDCl}_3$  で溶解し、TMS を基準として測定した。共重合体中の組成は、 $^1\text{H}$  NMR スペクトル上の St と MMA モノマーユニットの特有ピークの面積比より mol 比に換算してモノマーユニット組成比を算出した。

Figure 3-4-5-1 に気相表面共重合によって得られた生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。

St-MMA ランダム共重合体の参考  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (Figure 3-3-3-1) に基づいて、生成物の一次構造を推定すると、7.2～7.8ppm に St ユニットの芳香環水素由来のピーク、また、3.4～3.8ppm に MMA の  $-\text{COOCH}_3$  側鎖上のメチル基水素由来のピークが明確に確認された。したがって、本フロー法による気相表面共重合によって得られた生成物は、双方のモノマーユニットを含有する St-MMA ランダム共重合体であると考えられる。次に、St および MMA ユニットそれぞれに由来する特有ピークの面積比より、得られた共重合体のモノマーユニット組成を算出し Table 3-4-5-1 に示した。ここで、重合率は、仕込みモノマーの総重量と反応後のモノマー残量の差から反応容器に供給されたモノマー量を算出し、共重合体に変換した共重合体重量との比より重合率を算出し Table 3-4-5-1 に併記した。

Table 3-4-5-1. モノマー反応性比算出に係る各測定データ

	St : MMA				
	7 : 93	24 : 76	36 : 64	63 : 37	90 : 10
仕込みモノマー組成比 (mol 比)					
共重合体のモノマーユニット組成比 (mol 比)	36 : 64	66 : 34	74 : 26	80 : 20	89 : 11
重合率 (%)	0.6	0.6	0.7	0.8	0.5

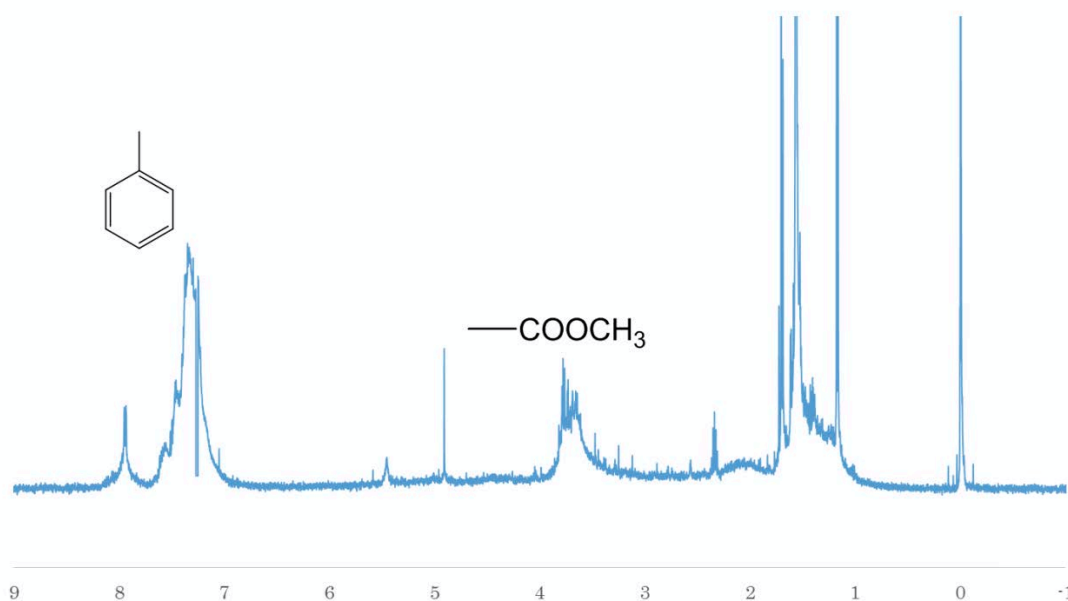


Figure 3-4-5-1. フロー法気相表面重合によって得られた St-MMA 共重合体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

#### 第6項 気相表面共重合におけるモノマー反応性比の算出

モノマー反応性比は、YIO-NLLS 法を使用したモノマー反応性比算出プログラムによって求めた。算出するために、St と MMA の供給モノマー組成、共重合体のモノマーユニット組成、および重合率を使用した。Table 3-4-6-1 にモノマー反応性比算出プログラムのデータ入力シートを示す。この入力シート上の黄色で色塗りされたセル内に必要なパラメーター：モノマー分子の元素数、モノマーの密度、供給モノマー組成、共重合体のモノマーユニット組成、および重合率を入力した。初期に仮のモノマー反応性比  $r_1$  と  $r_2$  を入力し、得られた  $r_1$  と  $r_2$  の計算値との誤差： $\Delta r_1$  と  $\Delta r_2$  の値が 0 に収束するまで、本反応性比算出プログラムの計算は繰り返される。今回の共重合結果は、計算試行を 25 回繰り返すことで収束した。算出したモノマー反応性比の結果を Figure 3-4-6-1 および Figure 3-4-6-2 に示す。これらの結果より、モノマー反応性比  $r_1$  と  $r_2$  は、試行回数 10 回付近から値が収束していき、12 回目にはほぼ収束した。得られた St と MMA の反応性比はそれぞれ、 $r_{\text{St}}$  1.00、 $r_{\text{MMA}}$  0.12 となった。この結果から、モノマーガスのフロー法による気相表面共重合においては、St が MMA よりも圧倒的に反応性が高いという結果となった。

モノマー反応性に影響するファクターとして、モノマー自身の共役効果：Q 値と極性効果：e 値が一般的な因子として議論されるが、共重合反応性比はルイス酸の添加など、重合成長末端活性種やモノマー周囲の条件を制御することによっても変化させることができることが分かっている<sup>15</sup>。気相表面共重合に係る重合成長末端活性種を取り巻く周囲の条件としては、活性種自身が基盤表面で固定化されているという条件とモノマーと基盤の親和性があると考えられる。気相表面共重合は、重合成長末端に気相中のモノマー分子が直接的に

衝突して反応が起こるのみならず、一度、基盤表面に吸着したモノマー分子が二次元領域の中で重合成長末端活性種の所まで移動し衝突して重合するという形で進行するプロセスも予測される。気相中のモノマー分子の濃度と基盤表面に吸着したモノマー分子濃度、さらに吸着したモノマー分子が表面吸着層中を容易に移動拡散することができるならば、基盤表面に固定化された重合成長末端と表面吸着層中のモノマー分子との衝突の頻度因子は極めて高くなることが予想される。この場合、モノマー分子と基盤表面との親和性は非常に重要なファクターとなりうる。従って、**St**の方が**MMA**よりも反応性が高くなった原因として、今回基盤として用いたモレキュラーシーブス **4A 1/8** 表面と**St**モノマーとの親和性が高く、表面吸着層中の **St** 濃度が高かったのではないかと考えられる。

Table 3-4-6-1. St-MMA 気相表面共重合モノマー反応性比算出プログラムの入力シート

共重合解析

Sample Name: St-MMA Flow method

Monomer Information

	Monomer	Chemical Composition				
		C	H	O	N	F
M1	St	8	8	0	0	0
M2	MMA	6	8	2	0	0

Atomic Weight				
C	H	O	N	F
12.011	1.008	15.999	14.007	18.998

	Monomer	MW	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	C (wt %)	H (wt %)	F
						(wt %)
M1	St	104.152	0.909	92.25747	7.742530148	0
M2	MMA	100.117	0.936	59.98482	8.064576146	0

Copolymerization Results

No.	Amount of monomer		Copolymerization results					Conversion	
	(cm <sup>3</sup> )		Yield (g) (t)	C(%) (w x 100)	H(%) (w x 100)	[M1], mole fraction (y) C	[M1], mole fraction (y) H	mole/mole (z) C	mole/mole (z) H
	M1(u)	M2(v)							
1	8.020506	99.47522	0.07	0.0447	0.041239	0.003460911	0.96	57720.47587	0.006 1.92E-07
2	27.49888	81.29158	0.24	0.0542	0.050004	0.004196451	0.66	47599.0993	0.006 2.82E-07
3	41.24832	68.46607	0.36	0.0606	0.055908	0.004691973	0.74	42569.48446	0.007 3.53E-07
4	72.18455	39.57616	0.63	0.03	0.027677	0.002322759	0.8	86015.667	0.008 8.64E-08
6	103.1208	10.69626	0.9	0.0747	0.068916	0.00378367	0.89	34529.59715	0.003 5.36E-07



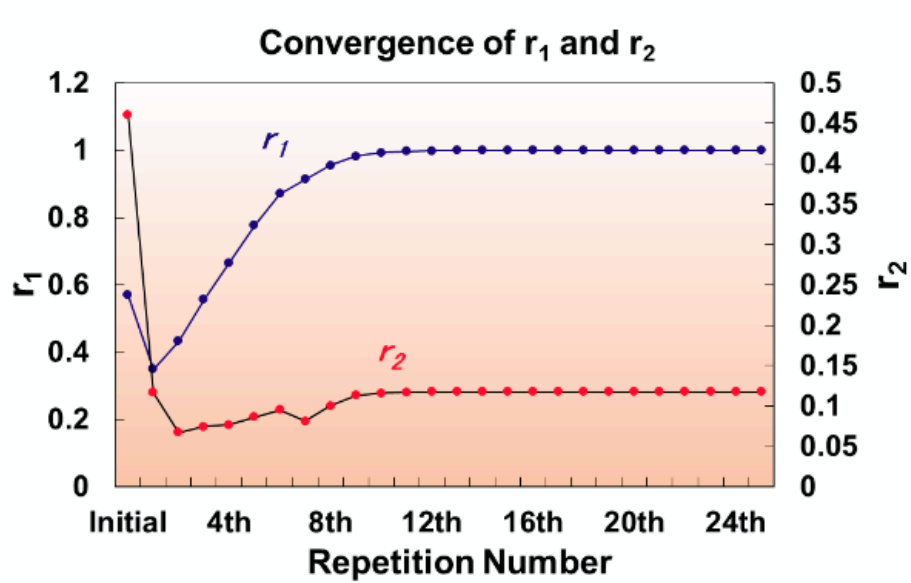


Figure 3-4-6-1. St-MMA のモノマー反応性比プログラムによる $r_1$ と $r_2$  の収束

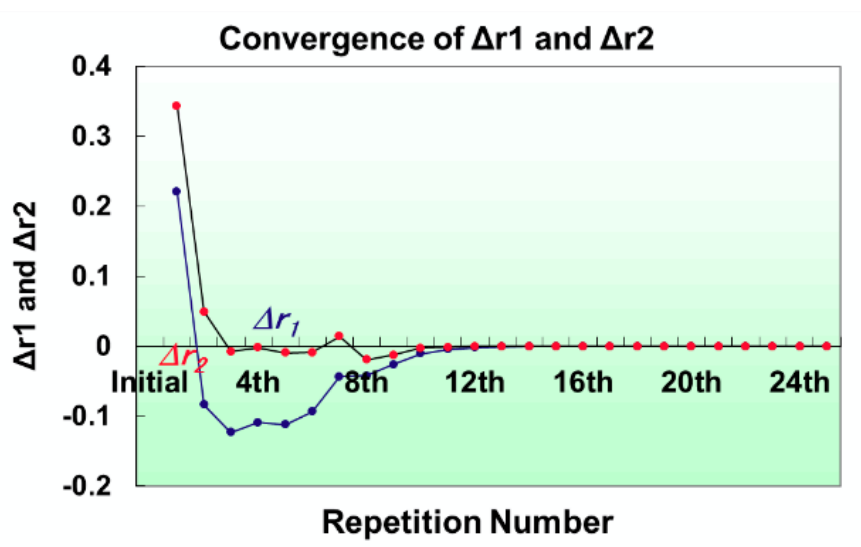


Figure 3-4-6-2. St-MMA のモノマー反応性比プログラムによる $\Delta r_1$ と $\Delta r_2$ の収束

## 第5節 総括

本章では、気相表面重合の重合反応における特異性を明らかにすることを目的に、共重合の動力学解析を採り上げ、液相重合とのモノマー反応性比における違いについて検討した。従来から用いられてきた一般的なモノマー反応性比の解析法にはいずれも問題点が指摘されているため、本研究では、YIO-NLLS法という方法を表計算ソフト“EXCEL”上でプログラム化し、これを用いて、気相表面共重合におけるモノマー反応性比の算出を行った。コモノマーとして、StとMMAを用いて、気相共重合挙動を液相共重合の結果と比較した結果、Stの反応性比 $r_{St}$ は1.00、MMAの反応性比 $r_{MMA}$ は0.12となり、Stモノマーの圧倒的に高い反応性が見出され、液相共重合( $r_{St}$  0.28、 $r_{MMA}$  0.33)と気相表面共重合ではモノマー反応性比が明確に異なることが示された。この原因としては、コモノマーの共役効果や誘起分極効果の違いのみならず、気相重合の反応過程における基盤表面とモノマーとの親和性、モノマー吸着層内での二次元的な移動度などの動力学が関与していることが推測された。

## 参考文献

- 1 白川幸俊, 人工臓器, **43** [3], 167-170 (2014).
- 2 舩岡茂, 塗料の研究, No.152, 47-51 (2010).
- 3 K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclován, G. Kickelick, T. Vallant, H. Hoffmann, and T. Pakula, *Macromolecules*, **32**, 8716-8724 (1999).
- 4 X. Song, Q. Ma, Z. Cai, R. Tanaka, T. Shiono, and R. B. Grubbs, *Macromolecular Rapid Communications*, **37**, 227-231 (2016).
- 5 T. Soejima, K. Satoh, and M. Kamigaito, *Tetrahedron*, Available online 3 February (2016).
- 6 H. Nishida, Y. Andou, and T. Endo, Chapter 4: Gas-Phase-Assisted Surface Polymerization and Thereby preparation of Polymer Nanocomposites”, in “In Situ Synthesis of Polymer Nanocomposites”, Edited by Vikas Mittal, Wiley-VCH, Germany, pp. 89-104 (2011).
- 7 M. Yasutake, S. Hiki, Y. Andou, H. Nishida, and T. Endo, *Macromolecules*, **36**[16], 5974-5981 (2003).
- 8 B. Yamada, M. Itahashi, and T. Otsu, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **16**, 1719-1733 (1978).
- 9 T. Ito and T. Otsu, *Journal of Macromolecular Science*, **A3**, 197-203 (1969).
- 10 P. W. Tidwell, and G. A. Mortimer, *Journal of Macromolecular Science*, **C4**, 281-312 (1970).
- 11 P. W. Tidwell and G. A. Mortimer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **3**, 369-387 (1965).
- 12 S. Nishida, H. Nishida, and T. Endo., *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, **40**, 1151-1156 (2002) .
- 13 S. Nishida, H. Nishida, and T. Endo., *Polymer Bulletin*, **51**, 1-8 (2003).
- 14 L. Morejon, E. Mendizabal, J. A. Delgado, N. Davidenko, F. L. Dellamary, R. Manriquez, M. P. Ginebra, F. J. Gil, and J. A. Planell, *Latin American Applied Research*, **35**, 175-182 (2005).
- 15 上垣外正己、佐藤浩太郎、有機合成化学協会誌, **66** [6], 578-589 (2008).

## 第4章 異種界面接着のためのセルロース繊維表面での気相表面共重合

### 第1節 はじめに

本章では、強化繊維の一種として注目されているセルロースファイバーのポテンシャルを引き出すことを目的として、気相表面重合による表面処理を検討した。セルロース繊維が本来持っている優れた機械的物性を効果的に発現しうる複合材料を作製するために、セルロースマイクロファイバーを用いてセルロース繊維/樹脂界面の制御を気相表面重合で行った。

### 第1項 セルロースナノファイバー

セルロースナノファイバー (CNF) とは、すべての植物細胞壁の骨格成分であるセルロース成分が凝集結晶化し、さらに特異的な形で積層した植物繊維構造組織を、ナノファイバー (幅 4~100nm、長さ 5 $\mu$ m 以上の高アスペクト比繊維) まで細かく解繊することで得られるバイオマスナノ素材である。低炭素社会実現に向けて、木質バイオマスを用いた複合材料の研究が盛んに行われているが、特に、CNF は、鉄やガラス繊維と比べて優れた比強度を有し<sup>1</sup>、大きな比表面積、非常に小さい熱膨張率といった特性を有しており、優れた補強用繊維材料として期待されている。実際に、CNF を樹脂と複合化することで、効果的に繊維強化機能を発現し、自動車部材や包装材料、家電、建材などに使われている金属部品やガラス繊維強化プラスチック製品を代替し軽量化することができる。また、再生可能資源由来の材料であるため、温室効果ガス削減の解決策のひとつとなりうる。しかし、その高い表面親水性は、疎水性表面を有する樹脂材料とは界面の相溶性が低く、効果的な繊維強化機能を発現させるには、界面の疎水化を図り、樹脂内での凝集を抑制してナノ分散を保持し、CNF/樹脂界面の接着性を改善することが必要である。したがって、CNF を強化繊維として広く活用するには、その界面接着性の改良が喫緊の課題とされている。

2000年代以降、木材セルロースなどのバイオマスからのCNFへの効率的な解繊技術やCNFそのものの物性評価、樹脂との複合体の特性評価などの研究が多くの研究機関で活発に推進されるようになり、効率的にナノ解繊するための方法論が複数提案され、パルプ、麦わら、サイザル、パームや竹など様々な植物原料からCNFが取り出されている。

ナノ解繊の方法は大きく化学処理と機械処理の2つに分類される。化学処理では、東京大学の磯貝グループが2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシラジカル(TEMPO)触媒酸化反応による解繊方法が効果的である<sup>2</sup>。TEMPO酸化による解繊は、水中、常温・常圧下で行うことのできる環境にやさしい化学反応であるが、CNF表面の水酸基がカルボキシル基に変化するという化学変化を伴う。機械処理では、グラインダー<sup>3</sup>、高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、水中カウンターコリジョン装置<sup>4</sup>、二軸混練押出機<sup>5</sup>などの装置を用いて、機械的にせん断応力を負荷する手法が開発されている<sup>6</sup>。現在では、純粋なCNFにとらわれず、バイオマスの構成物質であるリグニンやヘミセルロースを含むリグノ

セルロースナノファイバー (LCNF) の検討も進んでおり、バイオマス由来の材料の包括的有効利用が提案されている。

## 第2項 セルロースナノファイバーの応用

国内外の多くの研究グループがCNFを有効活用するために様々な研究を進めている。CNFを用いた複合材料は、1998年から京都大学の矢野グループが精力的に研究を展開し、樹脂含浸型セルロースナノファイバー複合材料やパルプ直接混練法など多くの複合材料およびその作成方法を開発している<sup>1</sup>。大阪大学産業科学研究所の能木グループは、CNFの特性である透明性に着目し、CNFペーパーについて研究しエレクトロデバイスへの応用展開<sup>7,8</sup>を図っている。九州工業大学大学院生命体工学研究科では、二軸混練押出機を用いたりグノセルロースのLCNFへの解繊とナノ複合材料へのワンポット合成を達成している<sup>9</sup>。しかし、これまで開発されてきた多くのCNF／樹脂複合体は、機械的物性において、CNF本来の強度を効果的に発現させるに至っていないのが現状である。この原因は、CNFと樹脂との界面の接着力不足にあると考えられる。

## 第3項 セルロース表面の化学的改質

前項で述べた界面接着力不足の問題点を解決する方法の1つとして、セルロース表面を化学的に改質する方法がある。CNF／樹脂複合材料において、機械的物性の向上不足は、CNFの親水性表面とマトリックス樹脂の疎水性表面との間の親和性の乏しさ、すなわち相溶性がないためにCNF同士の再凝集が起り、透明性と繊維強化機能の低下が生じるためである。そこで、CNFとマトリックス樹脂との界面の接着性を向上させることで、CNFの持つ本来の優れた機械的強度の有効利用が達成できると考えられる。

セルロース表面の改質法として、物理吸着法や化学表面改質法（グラフト法を含む）が報告されている（Figure 4-1-3-1）<sup>6</sup>。本研究では、気相表面重合法（Vapor-Phase Assisted Surface Polymerization: VASP）<sup>10</sup>を用いることで、微細な表面構造を有するバイオマス表面を目的の化学特性に変換することを選択した。関連する先行研究として、Leeらは、草本類植物エリアンサスの表面をVASPにより表面改質し、樹脂とのコンポジットの機械的物性を向上させた。<sup>11</sup>

本章では、ナノサイズのセルロース繊維を検討する前に、マイクロサイズのセルロース繊維の表面特性を制御し、樹脂界面との接着性を飛躍的に高めることを目標とした。具体的には、セルロースマイクロクリスタル (C $\mu$ C) を用いて、その表面で親水性と疎水性セグメントからなるブロック共重合体をC $\mu$ C表面で合成することで効果的に被覆されたマイクロ表面を構築し、マトリックス樹脂との界面接着性の強化、ひいては複合体の機械的物性の強化を意図して行った。



## 第2節 気相表面共重合によるセルロース表面の改質

本章では、気相表面重合法による表面改質の更なる可能性を追及するために、共重合による3次元表面の特性制御について検討した。具体的には、微細構造を有するセルロース繊維表面に対し、気相表面共重合を行うことで、分子レベルでの表面被覆、基盤セルロース表面と被覆共重合体の親水性セグメントとの多点水素結合による接着力発現、さらに、疎水性セグメントによるマトリックスポリマーとのIPN構造や絡み合いの形成などによるセルロース繊維／樹脂複合材料の界面相溶性と機械的物性の強化を目指す。

### 第1項 試薬

共重合を行うモノマーとして、AA (Wako 特級)、アクリル酸ブチル (Butylacrylate : BA、Wako 特級) を用いた。それぞれのモノマーは、減圧蒸留により単離精製した。減圧蒸留時、初留分約 10 %と後留分約 10 %は廃棄し、中間成分を本留分として回収した。本留分は使用するまで冷暗所にて保存した。今回、セルロース基盤として Cellulose micro crystal (C $\mu$ C、粒形 3-60  $\mu$ m、MERCK)を使用した。重合開始剤は AIBN (Wako 特級) または Benzoyl peroxide (BPO、東京化成) をもちい、重合禁止剤として、4-*t*-ブチルピロカテコール (BPC、Wako 特級)、溶媒として塩化メチレン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Wako 特級) を用いた。参照サンプルとしてのポリアクリル酸 (PAA、Ardrich、Mw 450,000) およびポリアクリル酸ブチル (PBA、Ardrich、Mw 99,000) は、市販のポリマーを購入して用いた。

### 第2項 常圧モノマーガスフロー法による共重合

共重合に用いた反応装置を Figure 4-2-2-1 に示す。C $\mu$ C に対して、開始剤 AIBN の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液を所定量含浸させ、デシケーター内で室温、減圧下に脱気乾燥を 8 時間行って CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を除去した。AIBN 担持 C $\mu$ C を円筒形ガラス反応容器 (直径 15 mm x 長さ 14.7 cm) 内に所定量充填し、所定の温度でモノマーガスを定量的に流した。AA と BA は、ミゼットインピンジャー集塵管中で窒素ガスをバブリング (50 ml/min) することでモノマーを揮発させ、窒素ガスとともに反応容器中に導入した。モノマーの揮発量は、事前に測定し、AA で 14.69 mg/min、BA で 17.44 mg/min であった。ミゼットインピンジャー集塵管内での重合を防ぐために重合禁止剤として 4-*t*-butylpyrocatechol を添加した。反応温度は、AIBN の 10 時間半減温度が 60°C、BPO の 10 時間半減温度が 73.6°Cであることから、ラジカル発生速度を考慮して 70°Cに設定した。反応時間は、モノマー種を変えて逐次的に重合を行う際、モノマー種に応じて設定した。気相重合の進行に伴い、C $\mu$ C 表面上に重合体が生成した。重合反応後、C $\mu$ C を取り出し、真空乾燥を行った後に CHCl<sub>3</sub> を用いて可溶成分を溶解して分離した。分離した可溶成分は、SEC、FT-IR および NMR を用いて一次構造解析を行った。また、得られた気相共重合生成物との比較のために、AA および BA の気相表面単独重合したものを作製した。

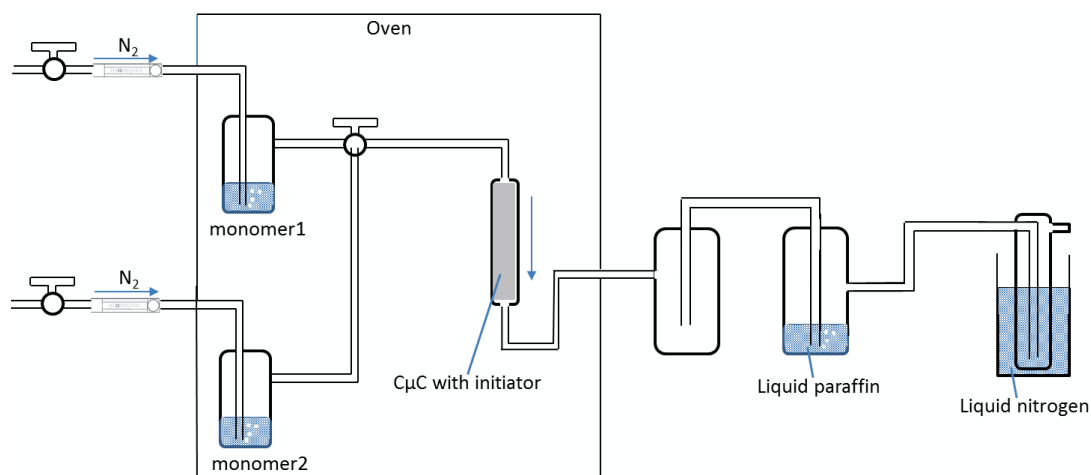


Figure 4-2-2-1. 常圧モノマーガスフロー法による気相表面共重合の実験装置図

### 第3項 分析

重合処理後、CuC上に析出した生成物の分析は、以下の装置を用いて行った。生成物の化学構造の解析にはNMRとFT-IRを用いて行った。FT-IRの測定は、サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 Nicolet iZ10 を使用し、KBr ディスク法による透過測定を行った。NMR 測定は、日本電子（株）製 JNM-ECP500（500MHz）を使用し、重合サンプルを DMSO-d<sub>6</sub> に混和し、溶解した成分をテトラメチルシラン（TMS）を基準として測定した。分子量の測定は、TOSOH（株）製ゲル浸透クロマトグラフ EcoSEC HLC-8320GPC を使用して、カラムとして TOSOH（株）製 TSK-GEL Super HM-H タイプ、溶離液としてクロロホルム、流量 0.6 mL/min、検出器として RI（ブライズ型ダブルパス、ダブルフロー方式）と UV 検出器（デュアルビーム、シングルフローセル）を用いて行った。重合サンプルの熱特性は、日立ハイサイエンス（株）製 示差熱／熱重量同時測定装置（TG/DTA）STA7200 を用いて測定した。測定条件は、開始温度 30 °C、終了温度 550 °C、昇温速度 10 °C/min、窒素流量 100 mL/min で行った。

#### 第4項 開始剤 AIBN を用いたセルロース表面でのアクリル酸とアクリル酸ブチルの気相表面共重合

C $\mu$ C 5 g に対して開始剤 AIBN を 20 mg (121.8  $\mu$ mol) の割合で担持させたものを基盤とし、AA と BA の気相表面共重合を行った。はじめに、親水性セグメントを形成する AA モノマーガスを 50 ml/min の窒素フローとともに 14.69 mg/min の流量で供給し、70°C で 2 時間反応させた。その後、疎水性セグメントを形成する BA モノマーガスを 50 ml/min の窒素フローとともに 17.44 mg/min の流量で供給し、同様に 70°C で 2 時間反応させた。反応後、真空脱気による乾燥を 70°C で 8 時間行い、未反応モノマーの除去を行った。得られた C $\mu$ C の重量は、重合前に比べて 0.1935 g 増加していた (サンプル名 : P(AA-co-BA) on C $\mu$ C)。したがって、重量ベースでは C $\mu$ C 表面に析出した P(AA-co-BA) の量は 3.87 wt% であった。

得られた表面処理 C $\mu$ C サンプルをそのまま KBr 粉末と混ぜ合わせ、ハンドプレスを用い透明ディスクを作製し、FT-IR による透過測定を行った (Figure 4-2-4-1)。C $\mu$ C に由来した 1429  $\text{cm}^{-1}$  の C-H 面外変角振動 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ) の吸収ピークを基準としてノーマライズを行い、未処理の C $\mu$ C と比較した。

PAA on C $\mu$ C では、1700~1720  $\text{cm}^{-1}$  (ピーク位置 1714  $\text{cm}^{-1}$ ) にカルボキシル基に由来した C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) の吸収ピーク、PBA on C $\mu$ C では、1747  $\text{cm}^{-1}$  にエステル基由来の C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) による吸収ピーク、そして、P(AA-co-BA) on C $\mu$ C では、1700~1720 と 1730~1740  $\text{cm}^{-1}$  に二つの吸収ピークがそれぞれ新たに観測された。P(AA-co-BA) on C $\mu$ C で確認された二つの吸収ピークは、それぞれ PAA と PBA セグメントに由来するカルボキシル基およびエステル基中のカルボニル基の C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) に基づく吸収ピークと考えられる。



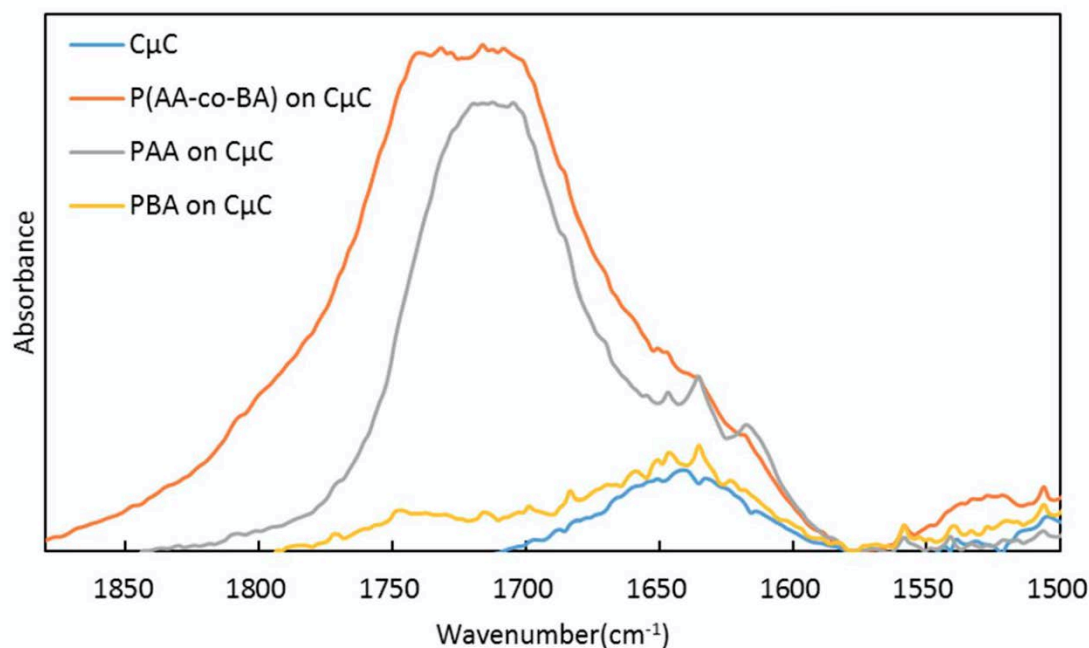


Figure 4-2-4-1. C $\mu$ C 上での開始剤 AIBN を用いた気相表面共重合および単独重合で得られた生成物の FT-IR スペクトル。1429 cm<sup>-1</sup> を基準にノーマライズ

FT-IR の結果から、C $\mu$ C 上への PAA および PBA の積層が確認された。新たに積層した成分の吸収ピークの強度は、吸光係数と積層量に依存する。同じ吸収モードに由来するものであれば、積層量に比例する。共重合および単独重合で得られた P(AA-co-BA) on C $\mu$ C、PAA on C $\mu$ C、および PBA on C $\mu$ C 中にある PAA と PBA セグメント／成分のピーク面積をピークフィット分析によるピーク分離 (Figure 4-2-4-2) から求め、得られた積層量の算出を行った。これに先立ち、C $\mu$ C 上に存在する PAA および PBA セグメントの検量線を作製するために、C $\mu$ C と市販のポリマーであるポリアクリル酸 (PAA、Ardrich、Mw 450,000) および、ポリアクリル酸ブチル (PBA、Ardrich、Mw 99,000) を異なる組成比 (PAA あるいは PBA 濃度 0.5、1、3、6wt% vs. C $\mu$ C) で作成した混合サンプル 4 種類を作製した。これらのサンプルを FT-IR による透過測定およびピーク分析を行い、得られた PAA、PBA に由来するピークが、それぞれの濃度に依存して特性吸収ピークが増加することを確認した (Figure 4-2-4-3)。それぞれのスペクトルにおいて、PAA では、1714 cm<sup>-1</sup> にカルボキシル基に由来した C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) の吸収ピーク、PBA では、1735 cm<sup>-1</sup> にエステル基由来の C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) による吸収ピークを用いて検量線を作成した (Figure 4-2-4-4)。作成した検量線を用いて重合物の組成比を算出した (Table 4-2-4-1)。

Table 4-2-4-1 の結果から、気相共重合によって生成した P(AA-co-BA) on C $\mu$ C 中の P(AA-co-BA) の成分量は 25.3 wt% に及ぶことが確認された。さらに、共重合体中の各セグメントの組成比は、PAA:PBA = 45.8:54.2 (wt/wt) であり、PBA セグメントが若干優位であ

ることが確認された。気相単独重合で得られた PAA と PBA の生成量は、それぞれ、12.5 wt% および 2.1 wt% と単独重合時にはアクリル酸の重合がより急速に進行することが確認された。

重量増加率 (3.87 wt%) に対して、共重合体の積層量がかかなり大きい値 (25.3 wt%) が認められたが、この原因は、C $\mu$ C が FT-IR 測定時に分子分散に至らず、C $\mu$ C 由来の吸収強度が存在する C $\mu$ C 成分量を必ずしも 100% 反映していない可能性があるためと考えられる。さらに、C $\mu$ C がマイクロサイズの微粉末であるため、気相重合実験および後処理操作中に飛散などにより回収不可となった分の寄与の可能性もあると考えられる。

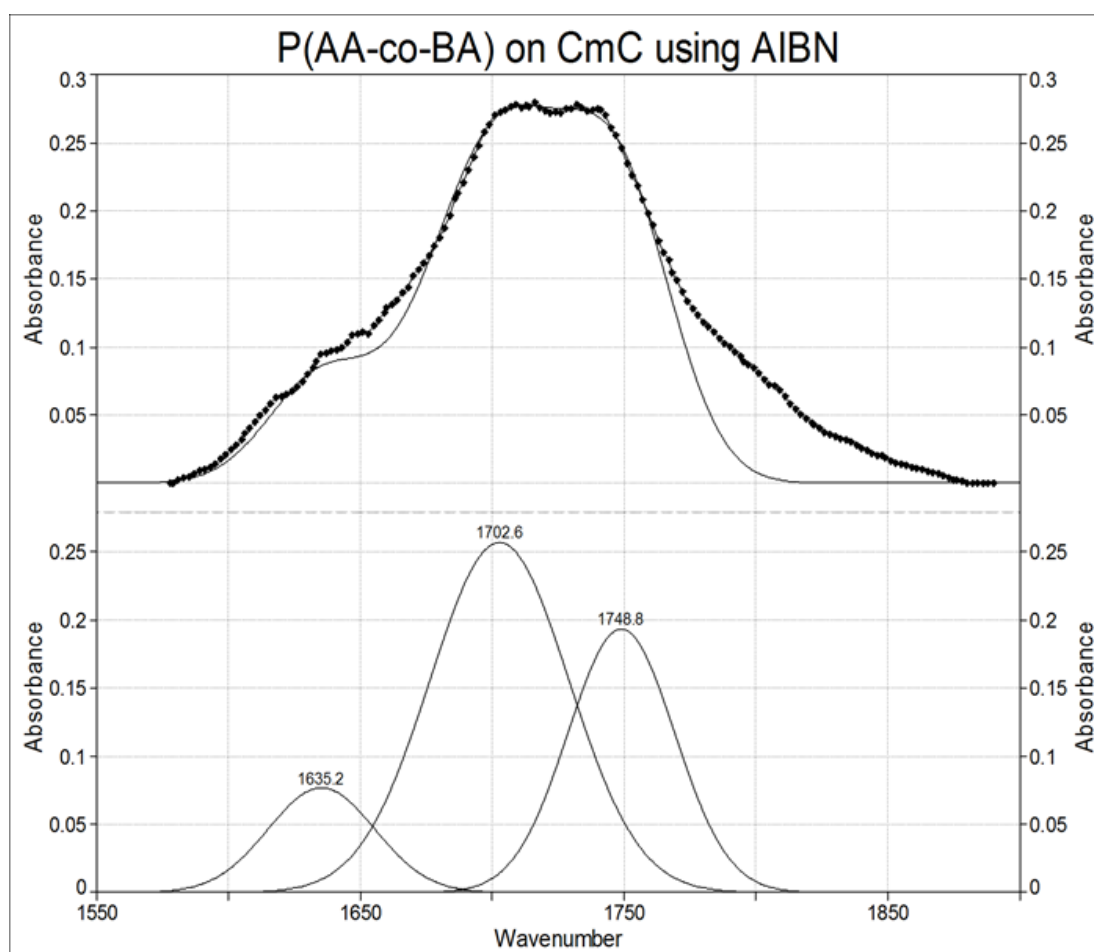


Figure 4-2-4-2. ピークフィット分析による、PAA および PBA セグメントのピーク分離

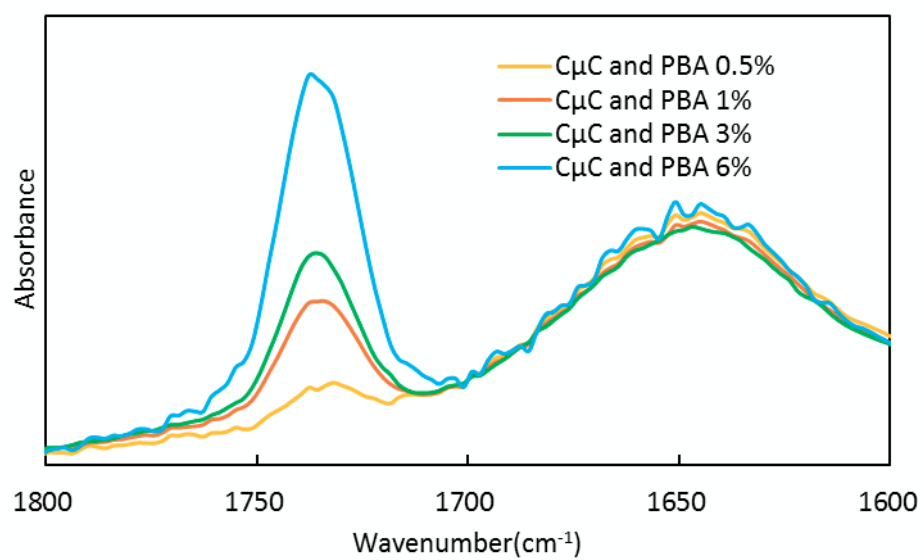
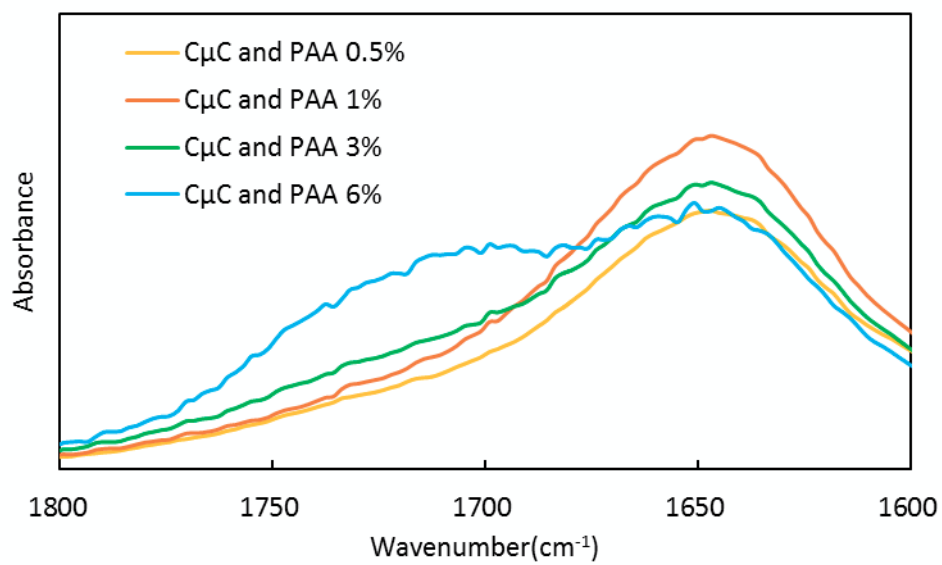


Figure 4-2-4-3. CμC と PAA、PBA 混合物の FT-IR 分析結果例

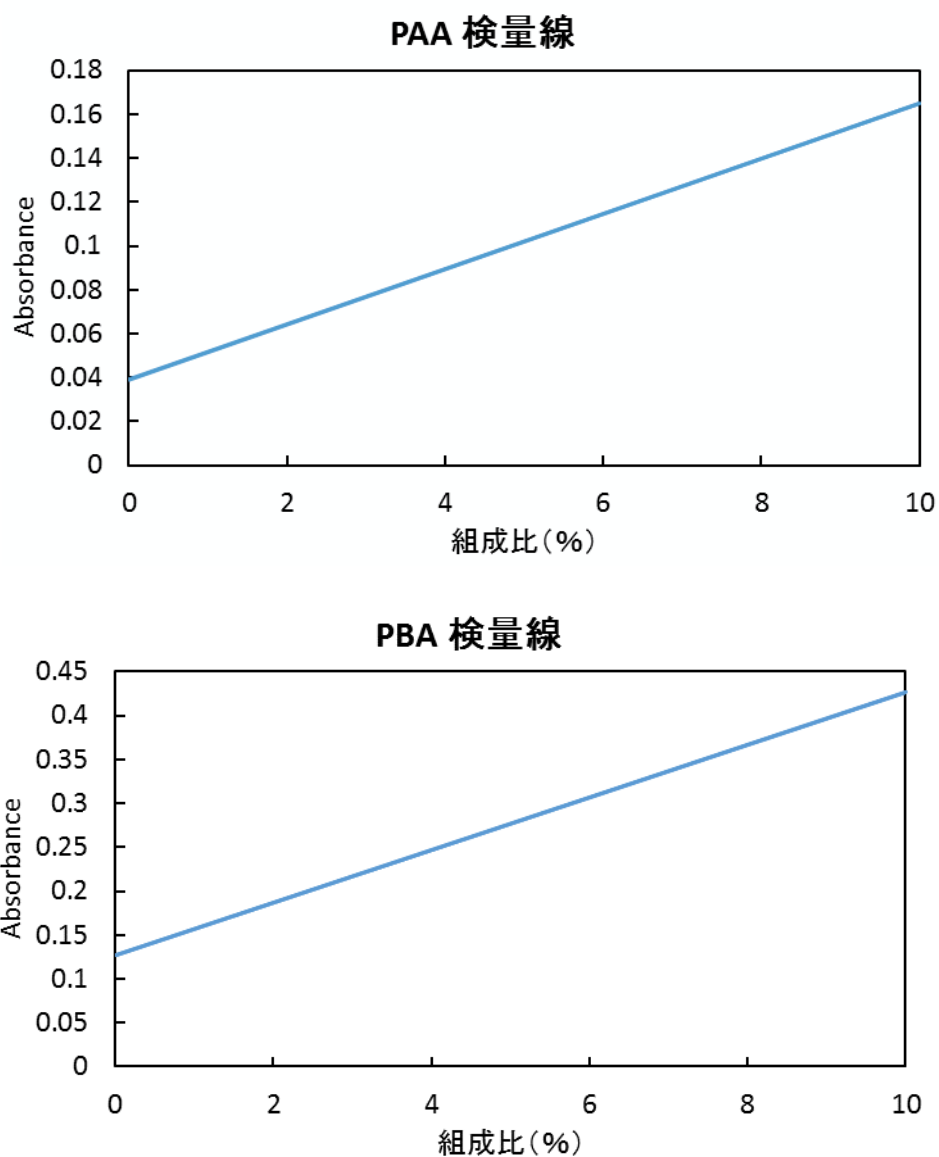


Figure 4-2-4-4. PAA ( $1714\text{cm}^{-1}$ ) および PBA ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) の特性吸収を用いた FT-IR 分析用検量線

Table 4-2-4-1. C $\mu$ C 上での開始剤 AIBN を用いた気相表面共重合および単独重合で得られた生成物の成分組成率

	PAA (%)	PBA (%)	C $\mu$ C (%)
P(AA-co-BA) <sub>AIBN</sub> on C $\mu$ C	11.6	13.7	74.7
PAA <sub>AIBN</sub> on C $\mu$ C	12.5	-	87.5
PBA <sub>AIBN</sub> on C $\mu$ C	-	2.1	97.9

得られた表面処理 C $\mu$ C サンプルを DMSO-d<sub>6</sub> 中で攪拌し、可溶化成分を溶解させた。不溶の C $\mu$ C は、NMR サンプル管の途中に充填したコットンにより濾別後、濾液の <sup>1</sup>H-NMR 分析を行った (Figure 4-2-4-5)。それぞれのサンプルを比較すると、PBA のブチル基 (-COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) 上の水素および PBA と PAA の主鎖上の水素に由来する吸収ピークが P(AA-co-BA) on C $\mu$ C および PBA on C $\mu$ C、PAA on C $\mu$ C のサンプルで確認された。具体的には、P(AA-co-BA) on C $\mu$ C スペクトル上では、-COOCH<sub>2</sub>- (D) 由来の吸収ピークが 4.10~4.15 ppm にトリプレットとして、-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (C)、COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (B)、および COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (A) に由来するピークがそれぞれ 1.60~1.65、1.30~1.40、および 0.8~0.9ppm に、それぞれマルチプレット、マルチプレット、トリプレットとして観測された。ポリマー主鎖となる(E)と(G)、および(F)と(H)に由来する吸収ピークがそれぞれ、3.0~3.1、および 1.4~1.5ppm にブロードなピークとして観測された。

単一重合で得られた PBA on C $\mu$ C スペクトル上では、-COOCH<sub>2</sub>- (d) に由来する吸収ピークが 4.00~4.05ppm に二つのトリプレットが重複して、-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (c)、COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (b)、および COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (a) に由来する吸収ピークが 1.50~1.55、1.28~1.34、および 0.8~0.9ppm に、それぞれマルチプレット、カルテット、カルテット、およびトリプレットとして観測された。また、ポリマー主鎖となる(e)と(f)に由来する吸収ピークは、それぞれ、3.0~3.1、1.4~1.5 ppm に観測された。

もう一つの単一重合で得られた PAA on C $\mu$ C サンプルにおいては、ポリマー主鎖となる(g)と(h)に由来する吸収ピークが、それぞれ、3.0~3.1、1.4~1.5ppm と PBA on C $\mu$ C とほぼ同じ位置に観測された。

以上の結果から、P(AA-co-BA) on C $\mu$ C と PBA on C $\mu$ C のスペクトルにおいて認められた-COOCH<sub>2</sub>- (D, d) と-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (C, c) のケミカルシフトにおける違いは、P(AA-co-BA) on C $\mu$ C 中の AA ユニットの共存が BA ユニット環境の極性変化を生じさせたためであると考えられる。

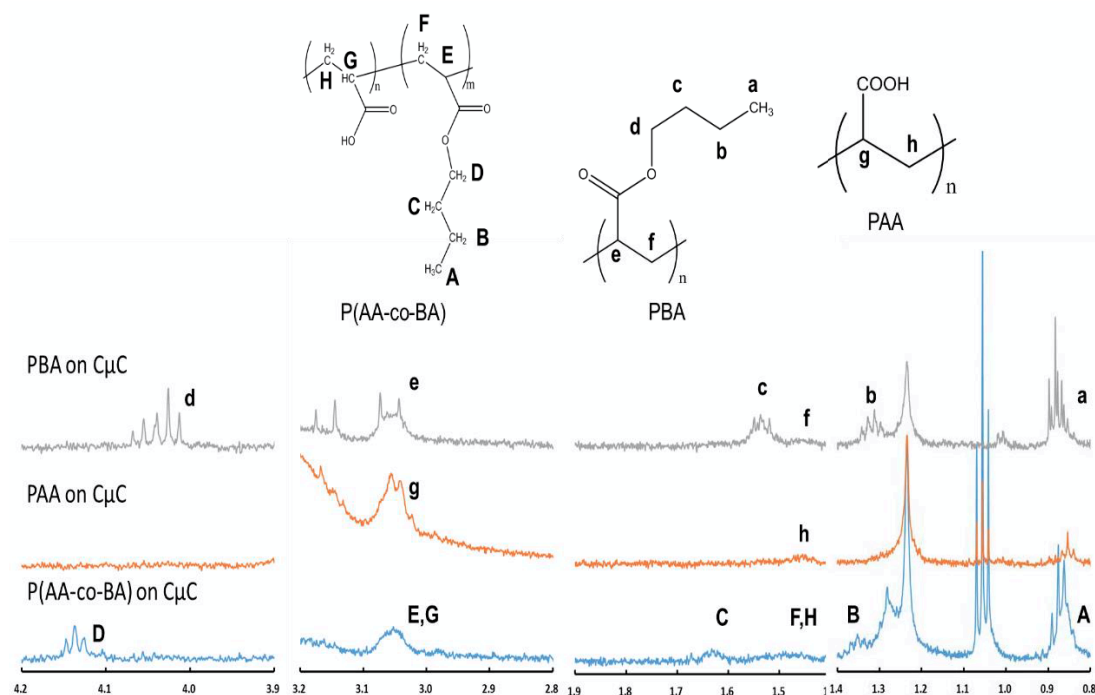


Figure 4-2-4-5. AIBN を開始剤として  $\text{CuC}$  上での気相表面共重合および単独重合で得られた生成物の可溶成分の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル。溶媒： $\text{DMSO-d}_6$

気相表面共重合により生成した物質がポリマーであるか否かを確認するために、クロロホルムを移動相としたサイズ排除クロマトグラフ (SEC) による分子量測定を行った (Figure. 4-2-4-6)。SEC 検出装置として RI と UV 検出器を同時に用い、分子量はポリスチレン換算分子量として評価した。得られた結果を Table. 4-2-4-2 にまとめた。

RI と UV 検出器で異なる溶出時間で多峰性のピークが観測された。これは、共重合組成の異なる成分が共存することを示唆している。UV 吸収に関しては、カルボニル基の UV 吸収に基づくピークであるため、AA および BA の双方のセグメントが検出されると予測される。UV 吸収ピークからは、 $M_n$  130,000、 $M_w$  160,000 という非常に大きな分子量のポリマーが確認された。これは、共重合成分の AA セグメントがクロロホルムに不溶であるため、セグメントの部分凝集が起こり、ドメインサイズが大きくなって、見かけ上の分子量が大きくなったためと考えられる。ただし、この成分は RI 検出器ではほとんど観測されなかった。この原因は、この成分の屈折率がクロロホルムに非常に近かったためと考えられる。

一方、RI 検出器ではわずかではあるが、 $M_n$  49,000、 $M_w$  56,000 の高分子量体のピークが観測された。これは、 $\text{CHCl}_3$  に溶け出した成分が、PBA の組成が大きいものが溶け出したためであると考えられる。ただし、本成分はピーク強度が非常に小さく、UV 検出器では検出されなかったものと考えられる。

いずれのサンプルも多峰性であり、また、分子量分布が極めて狭いことから、不均一な重合成分が  $\text{CHCl}_3$  中で一部凝集構造を形成していると考えられる。

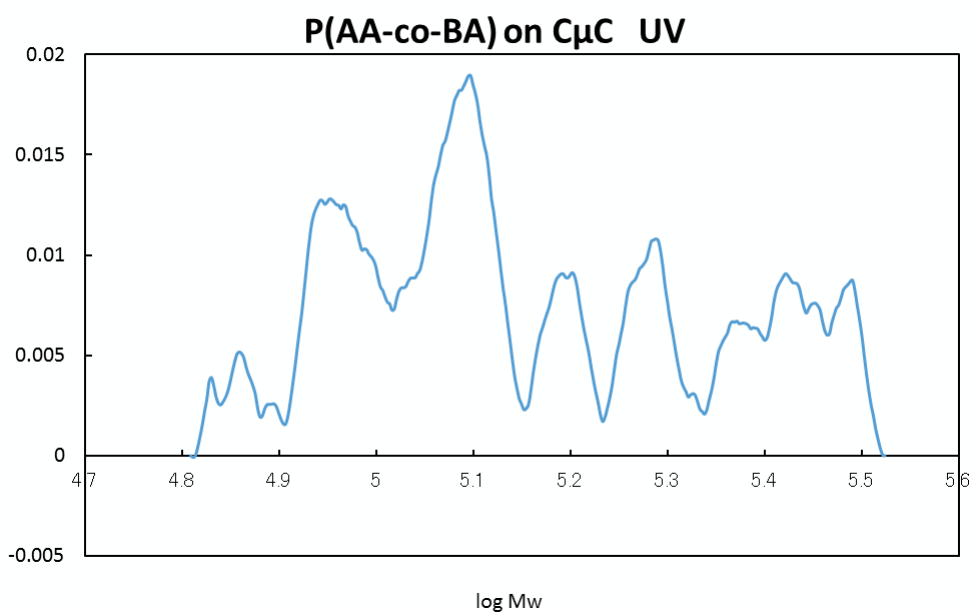
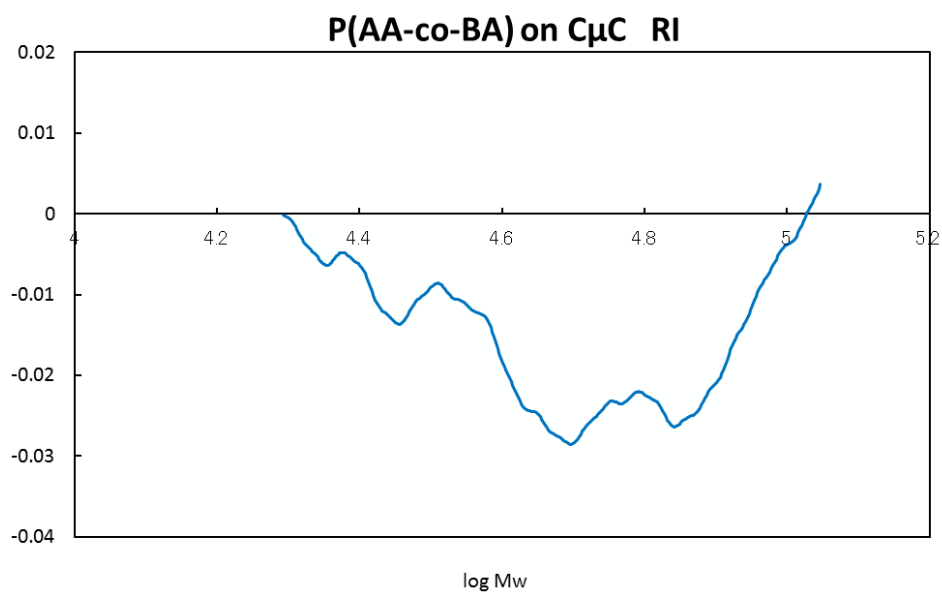


Figure 4-2-4-6. C $\mu$ C 上での開始剤 AIBN を用いた気相表面共重合で得られた生成物の CHCl<sub>3</sub> 可溶成分の SEC スペクトル

Table 4-2-4-2. C $\mu$ C 上での開始剤 AIBN を用いた気相表面共重合で得られた可溶成分の平均分子量と分子量分布

	RI	UV
Mn	49000	130000
Mw	56000	160000
Mw/Mn	1.13	1.19

#### 第5項 気相表面処理セルロースと樹脂との複合体

第4項で作製した P(AA-co-BA) on C $\mu$ C サンプル(P(AA-co-BA):C $\mu$ C=25.3:74.7 (wt/wt))とマトリックス樹脂との界面の接着性や相溶性を確認するため、マトリックス樹脂としてポリプロピレン (PP) を選択し、押出成形機を用いて混練して複合体を作製した。この複合体の機械的物性として引張強度および弾性率を測定し、C $\mu$ C の気相表面重合処理による PP との界面の相溶性向上の効果を検討した。

P(AA-co-BA) on C $\mu$ C サンプル 5 g と PP 95 g をドライブレンドにより混ぜ合わせた。この時の成分組成比は、P(AA-co-BA) : C $\mu$ C : PP=1.265 : 3.735 : 95.000 (wt/wt/wt)である。ドライブレンドした混合物は、井元製作所製 二軸混練押出成形機 160B 型 (Figure 4-2-5-1、同方向回転、スクリュウ直径 20 mm、L/D=25、ベント口数 2) を用いて熔融混練した。混練条件として、ラバーヒーターを用いて、シリンダー前部 (ホッパー側) 180℃、シリンダー中央部 180℃、シリンダー先端部 (ダイス部) 180℃に制御し、スクリュウ回転速度を 25 rpm にして行った。熔融混練後、ダイスよりストランド (径 3-5 mm) として成形体を得た。このストランドを 3-5 mm の長さに切断し、複合体ペレットを作製した。

得られた複合体ペレットは、成形用型枠 (内容積 : 10 × 40 × 0.3 mm<sup>3</sup>) に入れ、熱プレス機 (井元製作所、IMC-180C 型) を用いて、プレス条件を 180℃で熔融時間 3 分、プレス時間 5 分、プレス圧力 50 MPa に設定し圧縮成形を行った。プレスした状態で 5 分間冷却を行った後、圧縮成形体を型枠より取り出した。なお、同様の方法で、オリジナルの C $\mu$ C と PP の複合材 (C $\mu$ C/PP) の圧縮成形体も作製した。これらの圧縮成形体を比較すると、マクロなレベルではあるが、P(AA-co-BA) on C $\mu$ C 複合体は、C $\mu$ C/PP に比べて凝集物の数が著しく少ないことが確認された (Figure 4-2-5-2)。

この圧縮成形体を短冊状 (長さ : 40 mm, 幅 : 5 mm, 厚さ : 0.3 mm) に切り出し、引張試験片とした。引張試験は、井元製作所製の IMC-18E0 型引張圧縮試験機を用いて、試験速度 : 1 mm/min で行い、引張応力-歪曲線 (S-S カーブ) を測定した。なお、比較サンプルとして、気相処理を行っていない C $\mu$ C/PP も同様の条件で引張試験を行った。それぞれ 20 本ずつ引張試験を行い、平均値を求めた。

引張試験の S-S カーブを Figure 4-2-5-3 に示す。得られた S-S カーブより、引張強度、引張弾性率、伸び率、および引張歪みエネルギーを算出した。引張強さは、次の式によって算出した。

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

ここで、 $\sigma$  : 引張強さ (N/mm<sup>2</sup>)、F : 最大荷重時における荷重 (N)、A : 試験前の試験片の最小断面積 (mm<sup>2</sup>) である。

引張弾性率は、S-Sカーブの初めの直線部分を用いて次の式によって算出した。

$$Em = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon}$$



ここで、 $E_m$ ：引張り弾性率 ( $\text{N/mm}^2$ )、 $\Delta\sigma$ ：初期直線上の2点間の元の平均断面積あたりの応力の差( $\text{N/mm}^2$ )、 $\Delta\epsilon$ ：同じ2点間のひずみの差である。

引張り破壊伸びは、次の式によって算出した。

$$\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

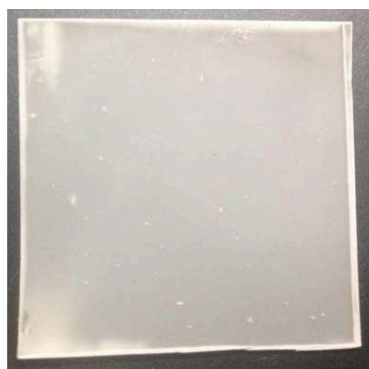
ここで、 $\epsilon$ ：引張り破壊伸び(%）、 $L$ ：破壊時の標線間距離(mm)、 $L_0$ ：元の標線間距離(mm)である。

単位体積当たりの引張歪みエネルギー ( $\text{J/m}^3$ ) は、S-S カーブで囲まれた領域の面積として算出した。

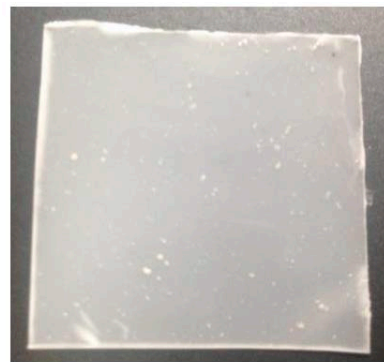
引張試験の結果を Figure 4-2-5-4 に示す。P(AA-co-BA) on  $\text{C}\mu\text{C}/\text{PP}$  と  $\text{C}\mu\text{C}/\text{PP}$  複合体の機械的物性として、引張強度および引張弾性率を比較した結果、気相重合処理の有無で有意の差異が認められなかった。これは、添加した P(AA-co-BA) on  $\text{C}\mu\text{C}/\text{PP}$  の量がわずかに 5 wt% にすぎないためであることと、降伏点が存在し、引張強度の値が降伏点にあるためである。したがって、弾性変形および降伏点範囲内では、P(AA-co-BA)は、複合体の機械的強度に対し、ほとんど寄与しないと考えるのが合理的である。一方、引張歪みエネルギーにおいては、P(AA-co-BA) on  $\text{C}\mu\text{C}/\text{PP}$  複合体が  $\text{C}\mu\text{C}/\text{PP}$  複合体に比べて約 2 倍の値を示した。これは、サンプルの伸び率が向上したことを反映している。したがって、複合化によって  $\text{C}\mu\text{C}$  表面とマトリックス樹脂 PP との界面の親和性が高まり、接着力が向上したことを示している。これらのことより、気相処理によって  $\text{C}\mu\text{C}$  と PP との界面に生成した P(AA-co-BA)による両相の親和性、すなわち相溶性の向上とその機械的物性への寄与が確認された。



Figure 4-2-5-1. エクストルーダー（二軸混練押出機 160B 型）.



P(AA-co-BA) on C $\mu$ C/PP



C $\mu$ C/PP

Figure 4-2-5-2. 熱プレスにより作製したコンポジットシート

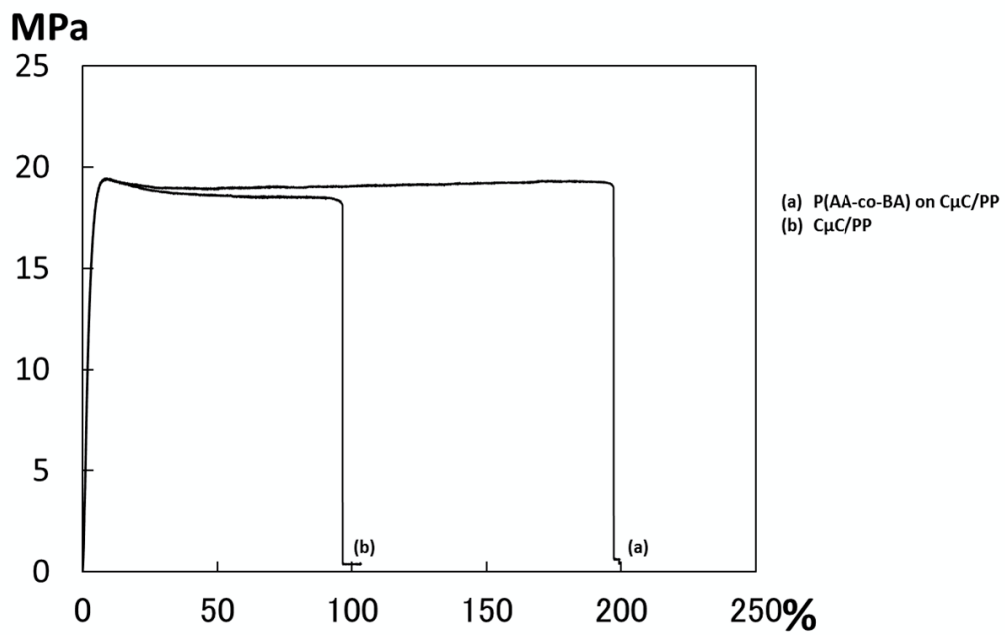
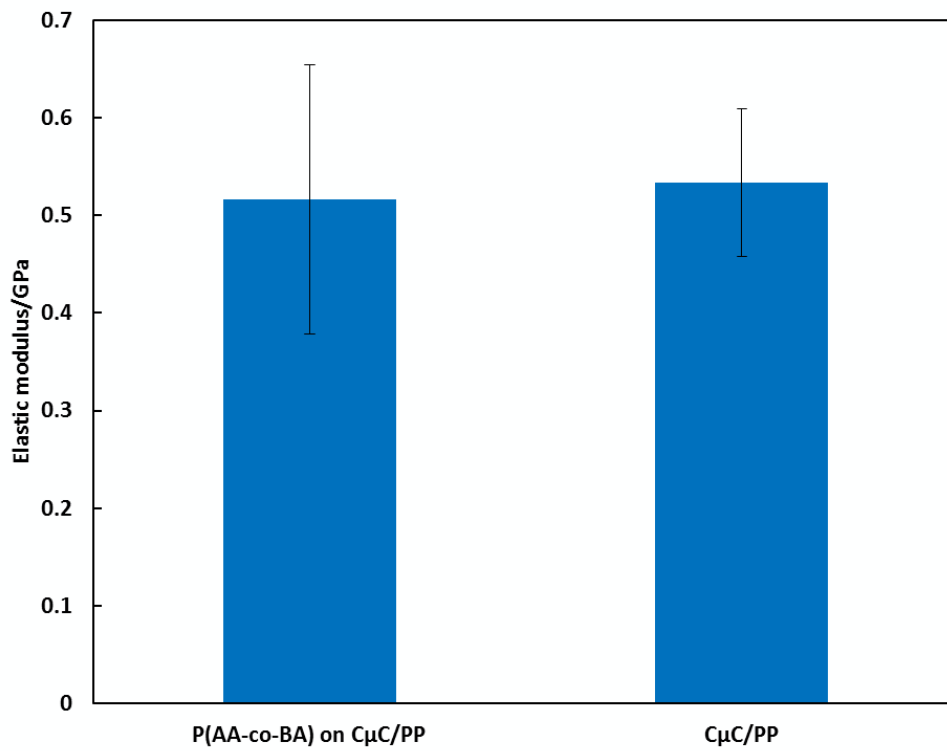
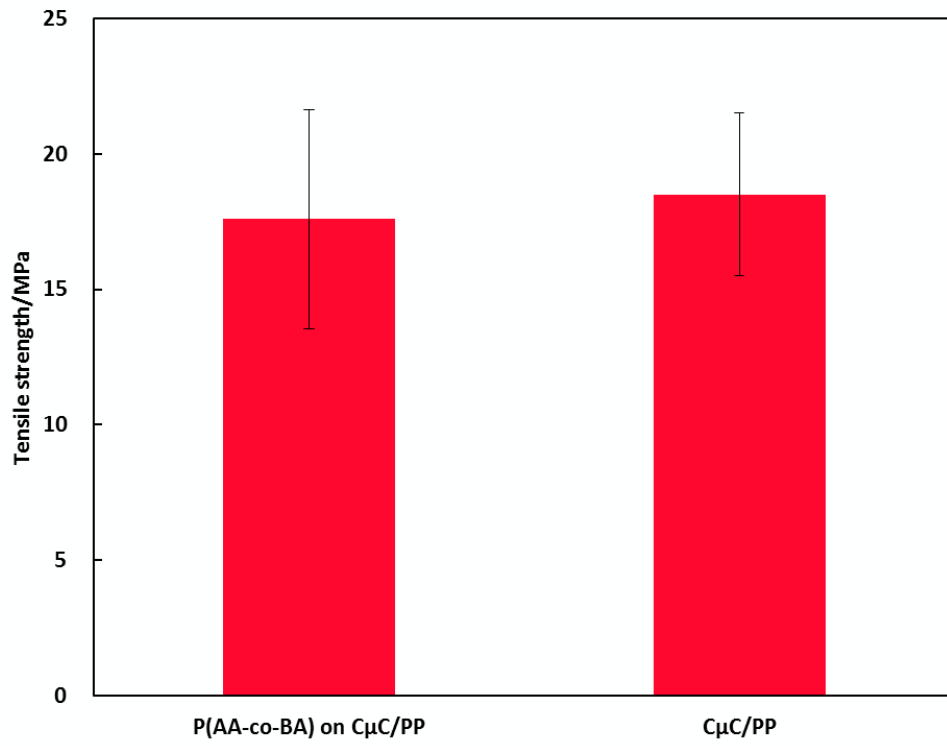


Figure 4-2-5-3. 開始剤 AIBN を用いて作成した P(AA-co-BA) on C $\mu$ C/PP および C $\mu$ C/PP コンポジットの引張試験における S- S カーブ例



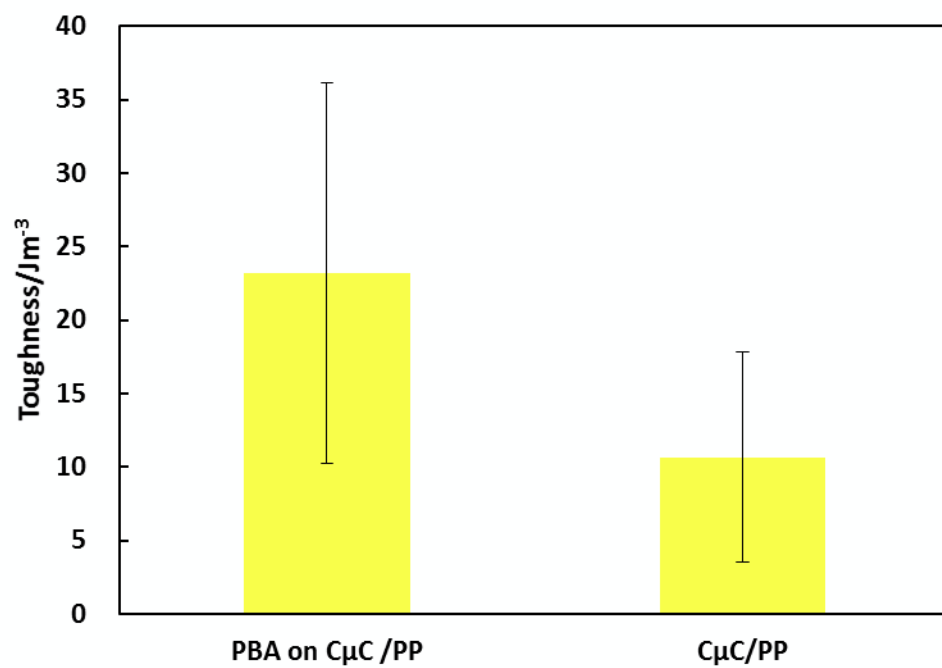


Figure 4-2-5-4. 開始剤 AIBN を用いて作成した P(AA-co-BA) on CμC/PP および CμC/PP コンポジットの引張試験結果

第6項 開始剤BPOを用いたセルロース表面でのアクリル酸とアクリル酸ブチルの気相表面共重合

C $\mu$ C 5 g に対して開始剤 BPO を 20 mg (82.6  $\mu$ mol) の割合で担持させたものを基盤とし、AA と BA の気相表面共重合を行った。はじめに、親水性セグメントを形成する AA モノマーガスを 50 ml/min の窒素フローとともに 23.91 mg/min の流量で供給し、70°C で 2 時間反応させた。その後、疎水性セグメントを形成する BA モノマーガスを 50 ml/min の窒素フローとともに 18.60 mg/min の流量で供給し、同様に 70°C で 2 時間反応させた。反応後、真空脱気による乾燥を 70°C で 8 時間行い、未反応モノマーの除去を行った。得られた C $\mu$ C の重量は、重合前に比べて 0.0907 g 増加していた (サンプル名 : P(AA-co-BA) on C $\mu$ C)。したがって、重量ベースでは C $\mu$ C 表面に析出した P(AA-co-BA) の量は 1.25 wt% であった。また、比較用サンプルとして、C $\mu$ C に対して AA のみ、または BA のみを同様の条件で気相単独重合を行い、それぞれの C $\mu$ C 表面処理サンプル (サンプル名 : PAA on C $\mu$ C、PBA on C $\mu$ C) を作製した。

得られた表面処理 C $\mu$ C サンプルをそのまま KBr 粉末と混ぜ合わせ、ハンドプレスを用い透明ディスクを作製し、FT-IR による透過測定を行った (Figure 4-2-6-1)。C $\mu$ C に由来した 1429  $\text{cm}^{-1}$  の C-H 面外変角振動 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ) の吸収ピークを基準としてノーマライズを行い、未処理の C $\mu$ C と比較した。その結果、開始剤 AIBN を用いたときと同様の結果が得られた。具体的には、PAA on C $\mu$ C では、1700~1720  $\text{cm}^{-1}$  (ピーク位置 1714  $\text{cm}^{-1}$ ) にカルボキシル基に由来した C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) の吸収ピーク、PBA on C $\mu$ C では、非常に小さい痕跡のようなピークであるが、1735  $\text{cm}^{-1}$  にエステル基由来の C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) による吸収ピーク、そして、P(AA-co-BA) on C $\mu$ C では、1700~1720 と 1730~1740  $\text{cm}^{-1}$  に二つの吸収ピークがそれぞれ新たに観測された。P(AA-co-BA) on C $\mu$ C で確認された二つの吸収ピークは、それぞれ PAA と PBA セグメントに由来するカルボキシル基およびエステル基中のカルボニル基の C=O 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) に基づく吸収ピークと考えられる。

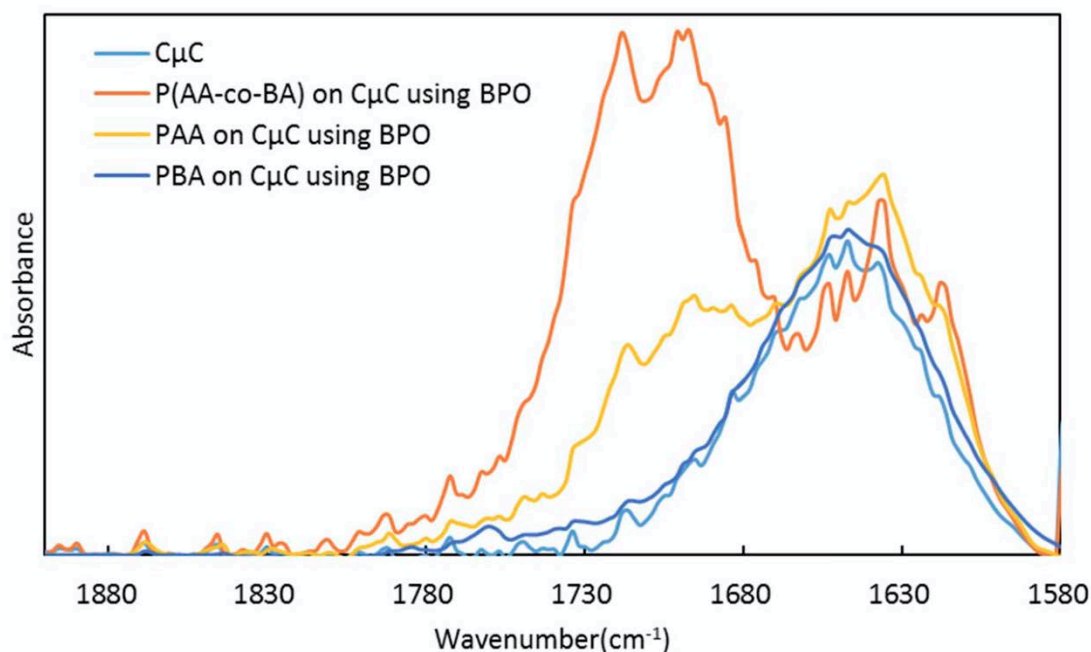


Figure 4-2-6-1. C $\mu$ C 上での開始剤 BPO を用いた気相表面共重合および単独重合で得られた生成物の FT-IR スペクトル。1429 cm<sup>-1</sup> を基準にノーマライズ

FT-IR の結果から、第 4 項と同様の方法を用いて共重合体および単独重合で得られた P(AA-co-BA) on C $\mu$ C、PAA on C $\mu$ C、および PBA on C $\mu$ C 中にある PAA と PBA セグメント／成分のピーク面積比をピークフィット分析によるピーク分離 (Figure 4-2-6-2) から求め、得られた積層量の算出を行った (Table 4-2-6-1)。Table 4-2-6-1 の結果から、BPO を開始剤として用いた気相共重合によって生成した P(AA-co-BA) on C $\mu$ C 中の P(AA-co-BA) の成分量は 6.2 wt% であることが確認された。さらに、共重合体中の各セグメントの組成比は、PAA:PBA = 64.5:35.5 (wt/wt) であり、PAA セグメントが優位であることが確認された。気相単独重合で得られた PAA と PBA の生成量は、それぞれ 2.5 wt% および 0.8 wt% であり単独重合時も AIBN を開始剤として用いた場合と同様にアクリル酸の重合がより早く進行することが確認された。

重量増加率 (1.25 wt%) に対して、共重合体の積層量が大きい値 (6.2 wt%) が認められたが、この原因は、第 4 項で考察したように、FT-IR 測定時に C $\mu$ C 成分量が必ずしも 100% 反映されていない可能性と、C $\mu$ C 微粉末が気相重合実験および後処理操作中に飛散などにより若干回収不可となった分の寄与の可能性がある。

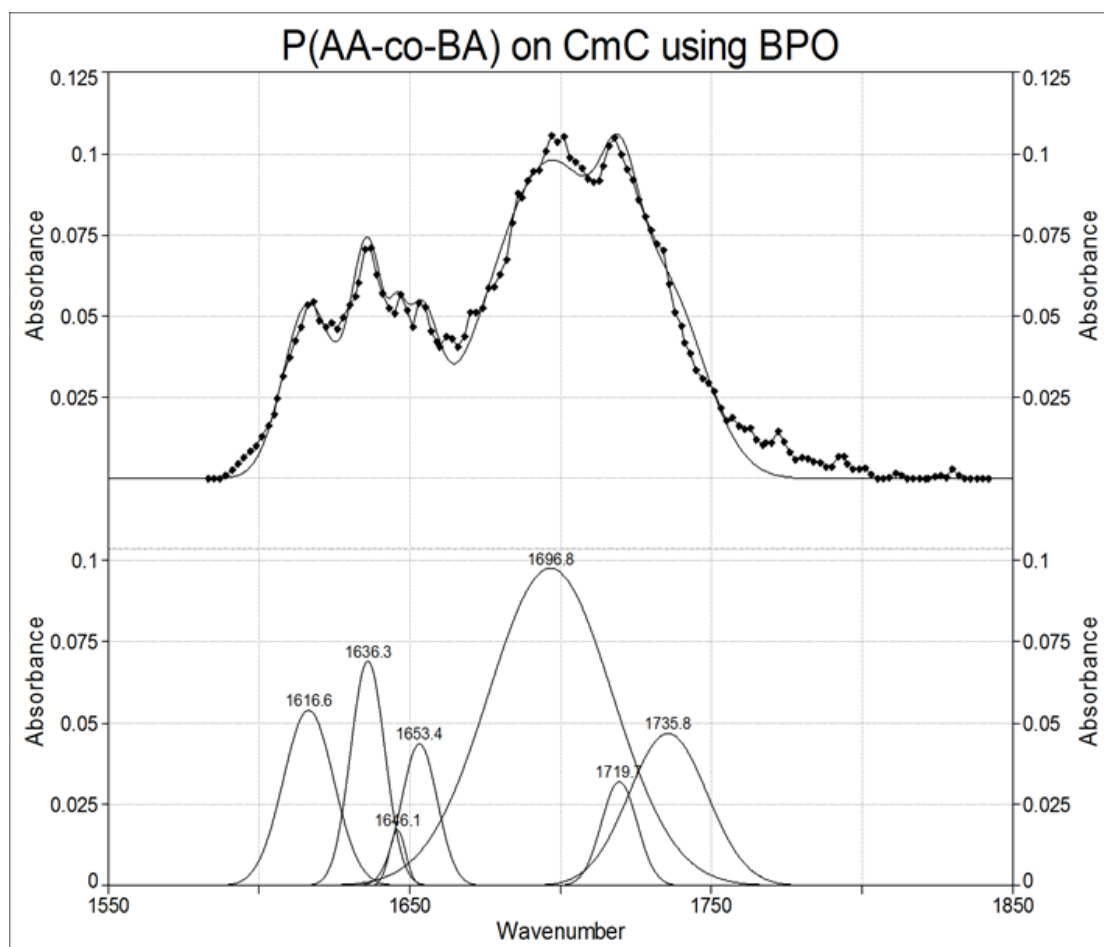


Figure 4-2-6-2. ピークフィット分析による、PAA および PBA セグメントのピーク分離

Table 4-2-6-1. CμC 上での開始剤 BPO を用いた気相表面共重合および単独重合で得られた生成物の成分組成率

	PAA (%)	PBA (%)	CμC (%)
P(AA-co-BA) <sub>BPO</sub> on CμC	4.0	2.2	93.8
PAA <sub>BPO</sub> on CμC	2.5	-	97.5
PBA <sub>BPO</sub> on CμC	-	0.8	99.2

得られた表面処理  $\text{C}\mu\text{C}$  サンプルを  $\text{DMSO-d}_6$  中で攪拌し、可溶化成分を溶解させた。不溶の  $\text{C}\mu\text{C}$  は、NMR サンプル管の途中に充填したコットンにより濾別後、濾液の  $^1\text{H}$ -NMR 分析を行った (Figure 4-2-6-3)。その結果、開始剤 AIBN のときと同様に、共重合体に由来したスペクトルが観測された。それぞれのサンプルを比較すると、PBA のブチル基 ( $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ ) 上の水素に由来する吸収ピークが P(AA-co-BA) on  $\text{C}\mu\text{C}$  および PBA on  $\text{C}\mu\text{C}$  のサンプルで確認された。具体的には、 $-\text{COOCH}_2-$  (D) 由来の吸収ピークが  $4.10\sim 4.15$  ppm にトリプレットとして、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$  (C)、 $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  (B)、および  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (A) に由来するピークがそれぞれ  $1.60\sim 1.65$ 、 $1.30\sim 1.40$ 、および  $0.8\sim 0.9$  ppm に、それぞれマルチプレット、マルチプレット、トリプレットとして観測された。ポリマー主鎖となる (E) と (G)、および (F) と (H) に由来する吸収ピークがそれぞれ、 $3.0\sim 3.1$ 、および  $1.4\sim 1.5$  ppm にブロードなピークとして観測された。

単一重合で得られた PBA on  $\text{C}\mu\text{C}$  スペクトル上では、 $-\text{COOCH}_2-$  (d) に由来する吸収ピークが  $4.00\sim 4.05$  ppm に二つのトリプレットが重複して、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$  (c)、 $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  (b)、および  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (a) に由来する吸収ピークが  $1.50\sim 1.55$ 、 $1.28\sim 1.34$ 、および  $0.8\sim 0.9$  ppm に、それぞれマルチプレット、カルテット、カルテット、およびトリプレットとして観測された。また、ポリマー主鎖となる (e) と (f) に由来する吸収ピークは、それぞれ、 $3.0\sim 3.1$ 、 $1.4\sim 1.5$  ppm に観測された。

もう一つの単一重合で得られた PAA on  $\text{C}\mu\text{C}$  サンプルにおいては、ポリマー主鎖となる (g) と (h) に由来する吸収ピークが、それぞれ、 $3.0\sim 3.1$ 、 $1.4\sim 1.5$  ppm と PBA on  $\text{C}\mu\text{C}$  とほぼ同じ位置に観測された。

以上の結果から、P(AA-co-BA) on  $\text{C}\mu\text{C}$  と PBA on  $\text{C}\mu\text{C}$  のスペクトルにおいて認められた  $-\text{COOCH}_2-$  (D, d) と  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$  (C, c) のケミカルシフトにおける違いは、P(AA-co-BA) on  $\text{C}\mu\text{C}$  中の AA ユニットの共存が BA ユニット環境の極性の変化を生じさせたためであると考えられる。



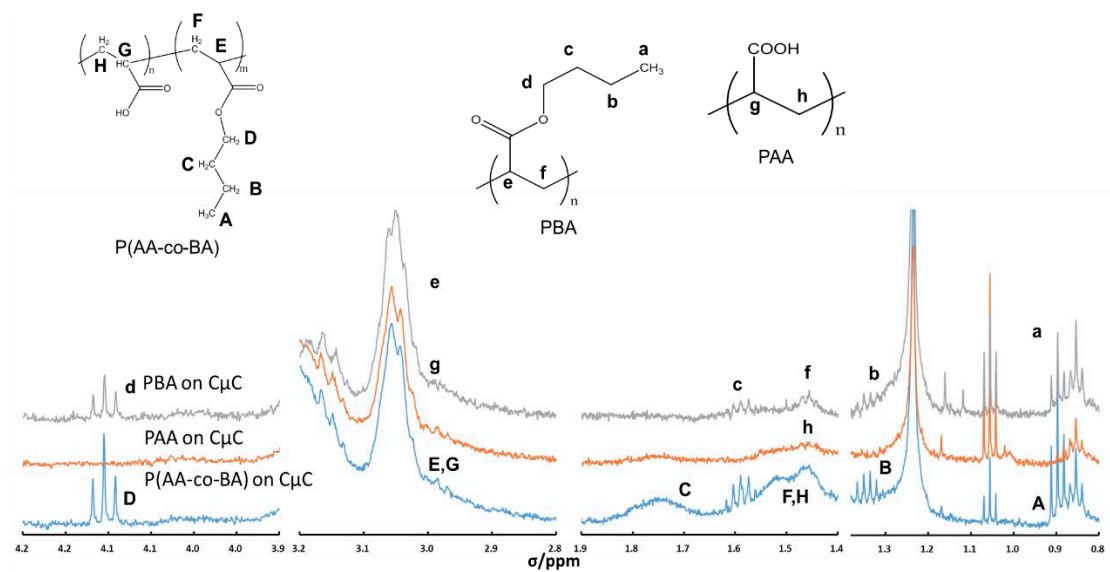


Figure 4-2-6-3. BPO を開始剤として  $\text{C}\mu\text{C}$  上での気相表面共重合および単独重合で得られた生成物の可溶成分の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル。溶媒： $\text{DMSO-d}_6$

## 第7項 気相表面処理セルロースと樹脂との複合体

第6項で作製した P(AA-co-BA) on C $\mu$ C サンプル(P(AA-co-BA):C $\mu$ C=6.2:93.8 (wt/wt)) とマトリックス樹脂との界面の接着性や相溶性を確認するため、マトリックス樹脂としてポリプロピレン (PP) を選択し、押出成形機を用いて混練して複合体を作製した。この複合体の機械的物性として引張強度および弾性率を測定し、C $\mu$ C の気相表面重合処理による PP との界面の相溶性向上の効果を検討した。

P(AA-co-BA) on C $\mu$ C サンプル 5 g と PP 95 g をドライブレンドにより混ぜ合わせた。この時の成分組成比は、P(AA-co-BA) : C $\mu$ C : PP=0.31 : 4.69 : 95.000 (wt/wt/wt)である。ドライブレンドした混合物は、井元製作所製 二軸混練押出成形機 160B 型 (Figure 4-2-5-1、同方向回転、スクリー直径 20 mm、L/D=25、ベント口数 2) を用いて熔融混練した。混練条件として、ラバーヒーターを用いて、シリンダー前部 (ホッパー側) 180℃、シリンダー中央部 180℃、シリンダー先端部 (ダイス部) 180℃に制御し、スクリー回転速度を 25 rpm にして行った。熔融混練後、ダイスよりストランド (径 3-5 mm) として成形体を得た。このストランドを 3-5 mm の長さに切断し、複合体ペレットを作製した。

得られた複合体ペレットは、成形用型枠 (内容積 : 10 × 40 × 0.3 mm<sup>3</sup>) に入れ、熱プレス機 (井元製作所、IMC-180C 型) を用いて、プレス条件を 180℃で熔融時間 3 分、プレス時間 5 分、プレス圧力 50 MPa に設定し圧縮成形を行った。プレスした状態で 5 分間冷却を行った後、圧縮成形体を型枠より取り出した。なお、同様の方法で、オリジナルの C $\mu$ C と PP の複合材 (C $\mu$ C/PP) の圧縮成形体も作製した。これらの圧縮成形体を比較すると、マクロなレベルではあるが、P(AA-co-BA) on C $\mu$ C 複合体は、C $\mu$ C/PP に比べて凝集物の数が著しく少ないことが確認された。

この圧縮成形体を短冊状 (長さ : 40 mm, 幅 : 5 mm, 厚さ : 0.3 mm) に切り出し、引張試験片とした。引張試験は、井元製作所製の IMC-18E0 型引張圧縮試験機を用いて、試験速度 : 1 mm/min で行い、引張応力-歪曲線 (S-S カーブ) を測定した。なお、比較サンプルとして、気相処理を行っていない C $\mu$ C/PP も同様の条件で引張試験を行った。それぞれ 20 本ずつ引張試験を行い、平均値を求めた。

引張試験の S-S カーブを Figure 4-2-7-1 に示す。得られた S-S カーブより、引張強度、引張弾性率、伸び率、および引張歪みエネルギーを第5項と同様にして算出した。

引張試験の結果を Figure 4-2-7-2 に示す。P(AA-co-BA) on C $\mu$ C/PP、PAA on C $\mu$ C/PP、PAA on C $\mu$ C/PP、および C $\mu$ C/PP 各複合体の機械的物性として、引張強度および引張弾性率を比較した結果、気相重合処理を行った P(AA-co-BA) on C $\mu$ C/PP、PAA on C $\mu$ C/PP、および PBA on C $\mu$ C/PP は、未処理の C $\mu$ C/PP に比べて若干高い引張り強度を示した。しかし、標準偏差内のため有意の差異とは認められなかった。引張り弾性率に関しても特に明確な優位性は確認されなかった。これは、添加した P(AA-co-BA) on C $\mu$ C/PP の量がわずかに 5 wt%にすぎないためであることと、降伏点が存在し、引張強度の値が降伏点にあるためである。したがって、弾性変形および降伏点範囲内では、P(AA-co-BA)は、複合体の機械的性

質に対し、ほとんど寄与しないと考えるのが合理的である。一方、引張歪みエネルギーにおいては、P(AA-co-BA) on C $\mu$ C/PP 複合体が C $\mu$ C/PP 複合体に比べて約 4 倍の値を示した。さらに、Figure 4-2-5-4 に示した AIBN を開始剤とした P(AA-co-BA) on C $\mu$ C/PP 複合体に対しても 2 倍以上に高い値を示した。これは、サンプルの伸び率が向上したことを反映している。PAA on C $\mu$ C/PP に対しても、有意性はあまりないものの約 2 倍の値となった。PBA on C $\mu$ C/PP については、P(AA-co-BA) on C $\mu$ C/PP に近い値を示した。したがって、BPO を開始剤として気相表面重合処理した C $\mu$ C との複合化によって C $\mu$ C 表面とマトリックス樹脂 PP との界面の親和性が高まり、接着力が向上したことが見出された。AIBN を開始剤とした場合に比べて P(AA-co-BA)の量が減少したにもかかわらず、より効果的な引張歪みエネルギーや伸び率を示した要因は、C $\mu$ C 表面でのグラフト率の向上が考えられる。グラフト率が向上することで、界面接着性が強化されたと推測される

界面接着性の向上による引張歪みエネルギー向上への寄与は以下の順序である。

$$\text{P(AA-co-BA) on C}\mu\text{C} > \text{PBA on C}\mu\text{C} > \text{PAA on C}\mu\text{C} > \text{C}\mu\text{C}$$

これらのことより、BPO を開始剤に用いた気相表面共重合処理によって、C $\mu$ C と PP との界面の親和性、すなわち相溶性の向上とその機械的物性へのさらなる寄与が確認された。

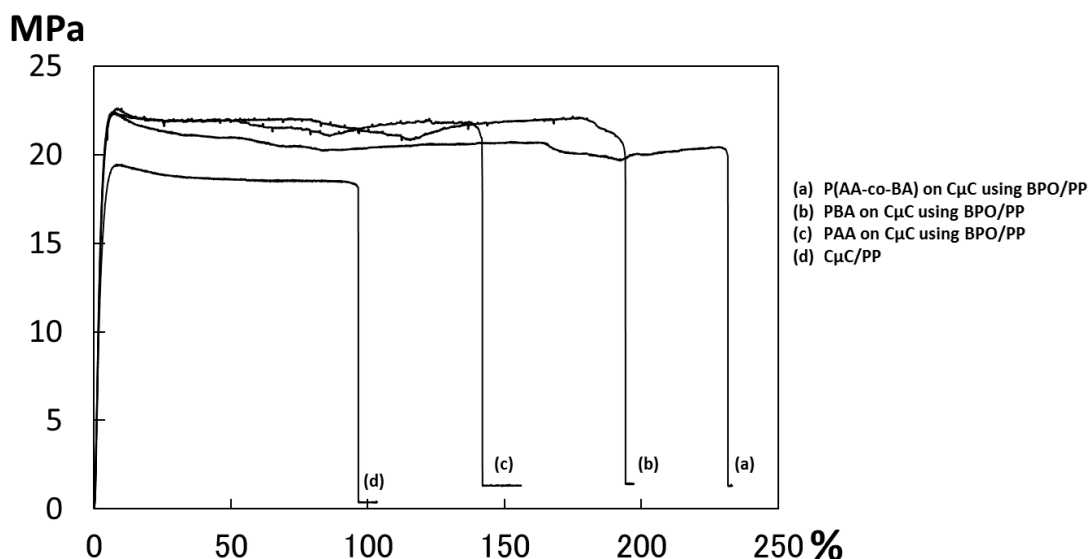
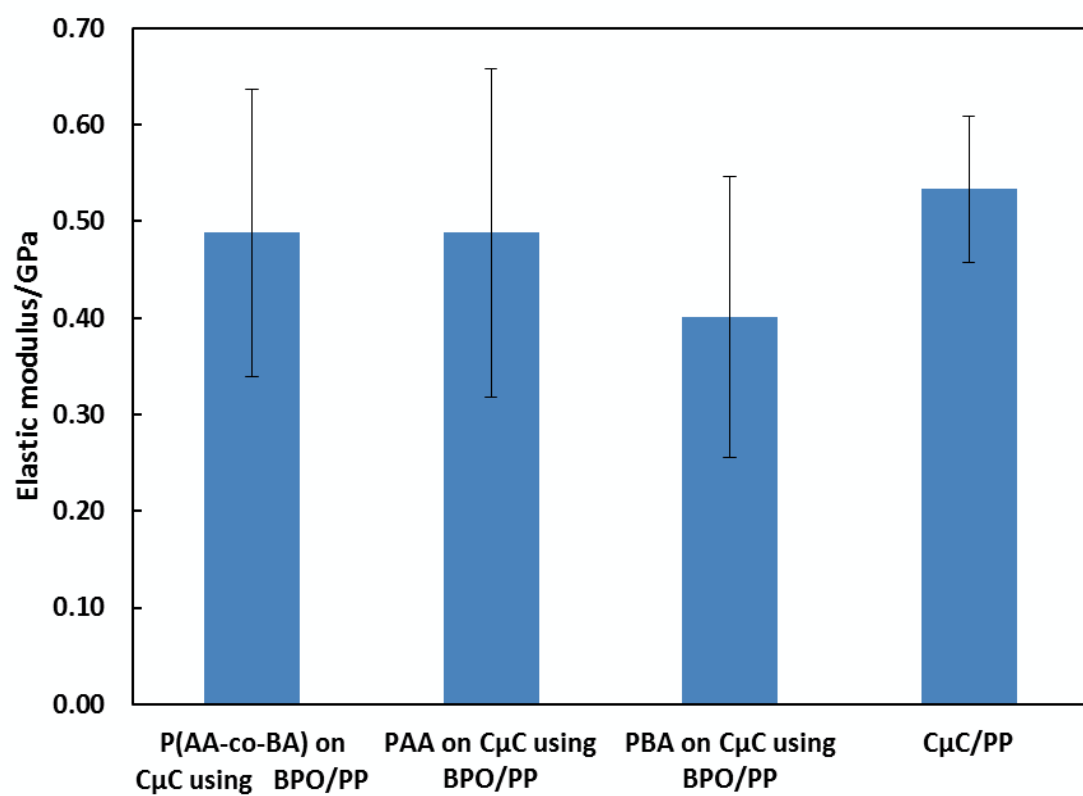
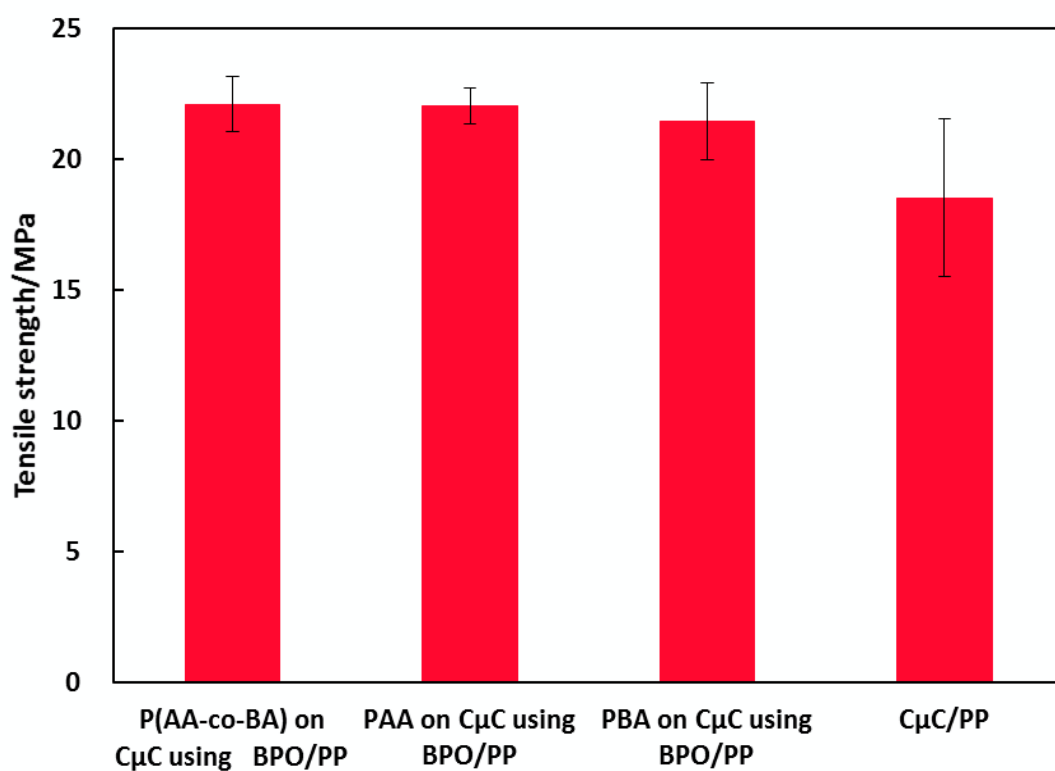


Figure 4-2-7-1. BPO を開始剤として得られた P(AA-co-BA) on C $\mu$ C/PP および C $\mu$ C/PP コンポジットの引張試験における S-S カーブ



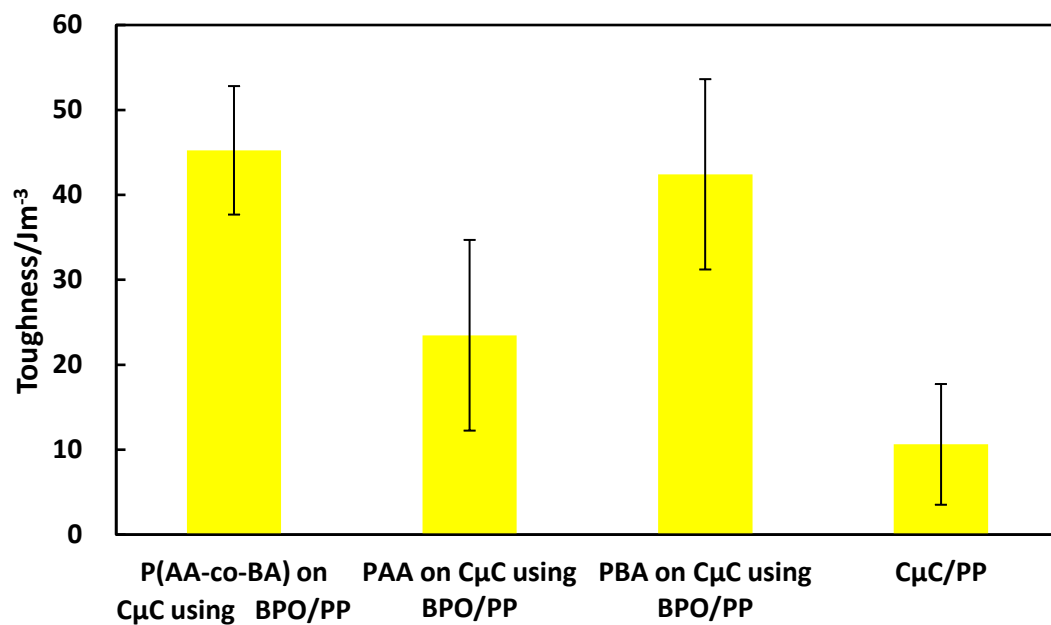


Figure 4-2-7-2. BPO を開始剤として得られた P(AA-co-BA) on CμC/PP、PAA on CμC/PP、PAA on CμC/PP、および CμC/PP コンポジットの引張試験結果

### 第3節 総括

本章では、気相表面重合法による表面改質の更なる可能性追及のために、共重合による3次元表面の改質制御について検討した。広く注目を浴びている再生可能資源由来の素材：セルロース繊維と汎用樹脂との複合材料について、その機械的物性の向上を目指し、気相表面共重合により界面の親和性を向上させることを目的として行った。セルロース材料としてマイクロサイズの  $\text{C}\mu\text{C}$  を用いて検討し、その表面において、AA と BA の気相共重合が進行すること、得られた共重合体  $\text{P}(\text{AA-co-BA})$  on  $\text{C}\mu\text{C}$  を汎用樹脂の PP と複合化することによって、わずか 0.31 wt% の  $\text{P}(\text{AA-co-BA})$  の添加量にもかかわらず、材料の伸び特性、さらに破壊エネルギーにおいて有意の向上が確認された。これは、 $\text{C}\mu\text{C}$  と PP 界面において良好な相溶性、即ち、効果的に接着性が向上したことを反映している。

### 参考文献

- <sup>1</sup> <http://www.rish.kyoto-u.ac.jp/labm/> 京都大学生存圏研究所生物機能材料分野 (2016. 11. 6).
- <sup>2</sup> A. Isogai, T. Saito, and H. Fukuzumi, *Nanoscale*, **3**, 71-85 (2011).
- <sup>3</sup> H. Yano and S. Nakahara, *Journal of Materials Science*, **39**, 1635-1638 (2004).
- <sup>4</sup> 近藤哲男, *日本ゴム協会誌*, **85** [12], 400-405 (2012).
- <sup>5</sup> 附木貴行, 西田治男, セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用, 技術情報協会, pp. 158-162 (2015.1.30).
- <sup>6</sup> K. Missoum, M. N. Belgacem, and J. Bras, *Materials*, **6**, 1745-1766 (2013).
- <sup>7</sup> M. Nogi, S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, and H. Yano, *Advanced Materials*, **21**, 1595-1598 (2009).
- <sup>8</sup> Y. Fujisaki, H. Koga, Y. Nakajima, M. Nakata, H. Tsuji, T. Yamamoto, T. Kurita, M. Nogi, and N. Shimidzu, *Advanced Functional Materials*, **24**, 1657-1663 (2014).
- <sup>9</sup> 附木貴行、西田治男, 特許第 5660513 号.
- <sup>10</sup> H. Nishida, Y. Andou, and T. Endo, Chapter 4: Gas-Phase-Assisted Surface Polymerization and Thereby preparation of Polymer Nanocomposites. in “In Situ Synthesis of Polymer Nanocomposites”, Edited by Vikas Mittal, Wiley-VCH, Germany, pp. 89-104 (2011).
- <sup>11</sup> H.-S. Lee, M. Wakisaka, N. Nagasawa, H. Nishida, and Y. Andou, *Kobunshi Ronbunshu*, **71**[1], 31-37 (2014).

## 第5章 結言

### 第1節 研究結果のまとめ

気相重合は、余計な化学物質を用いずに重合反応をリビング的に制御することが可能であるため、期待される適用範囲は極めて広い。この気相重合を光により高度に制御することによって、さらにその可能性は広がる。本研究では、気相表面重合と光による高度制御を目指して検討し、さらに基礎的な課題である共重合の特性把握を同時検討してきた。その結果、以下のような成果を得ることができた。

第2章では、**photo-VASP** による表面改質の微細制御、特に、基盤表面での光描画による機能性デザインについて検討した。基盤表面に対して紫外光を照射しながら **VASP** を行うことによって、マイクロ～ナノスケールでのポリマーの積層制御が可能であることを確認した。次に、予め設計された化学的特性の異なるデザインを基盤上にマイクロスケールで再現することを目的に、光ファイバーで誘導されたレーザー光とコンピュータ制御した **X-Y** ステージを用いて、光気相重合による微細なデザイン描画を検討した。その結果、重合後の基盤表面の顕微 **FT-IR** マッピングイメージから、設計に基づいて逐次的に **3** 種のモノマー：**N**-イソプロピルアクリルアミド (**NIPAm**) スチレン (**St**)、アクリル酸 (**AA**) を入れ替えて光重合を行うことで、化学特性の異なる **3** 種のポリマーから成る予めデザインされたシームレスな微細回路が樹脂基盤上に再現された。以上のことから、**photo-VASP** により基盤表面での任意の描画デザインと機能付加が可能であることを確認した。

第3章では、**VASP** の液相重合に対する特異性を明らかにすることを目的に、共重合挙動を採り上げ、液相における共重合のモノマー反応性比との違いについて評価した。さらにここでは、従来から用いられてきた一般的なモノマー反応性比の解析法の問題点を改善した山田・板橋・大津の非線形最小二乗法 (**YIO-NLLS** 法) 用いて、気相表面共重合におけるモノマー反応性比を算出した。モノマーとして、**St** とメタクリル酸メチル (**MMA**)、反応基盤としてモレキュラーシーブスを用いて、混合モノマー原料組成を変えて **VASP** を行い、モノマー反応性比を算出した。同様の共重合を液相で行い、これらを比較した結果、例えば、気相共重合における **St** と **MMA** の反応性比  $r_{St}$  および  $r_{MMA}$  はそれぞれ **1.00** および **0.12**、一方、液相共重合においては  $r_{St} : r_{MMA} = 0.28 : 0.33$  となり、気相重合では **St** モノマーの圧倒的に高い反応性が見出された。この原因としては、成長末端とガス状モノマー分子との相互反応性の違いのみならず、気相重合の反応過程における基盤表面とモノマー分子との親和性なども関与していることが推測された。

第4章では、気相重合における基盤表面との相互作用を明らかにするために、異なる化学特性を持ったモノマーの気相共重合をバイオマス表面で実施し、異なる化学特性を持ったバイオマス表面と疎水性マトリックス樹脂間の親和性制御、すなわち、界面接着への寄与の可能性を検討した。具体的には、バイオマス材料として結晶性マイクロセルロース粉末

(CμC) を用い、その表面において AA とアクリル酸-n-ブチル (BA) の気相共重合を行い、その進行を確認した。得られた P(AA-co-BA) on CμC を汎用樹脂ポリプロピレン (PP) と複合化し、その機械的物性を評価した。その結果、複合材料の伸び特性と破壊エネルギーの向上を確認し、CμC と PP 界面において気相共重合体 P(AA-co-BA) が相溶化剤として機能したことを明らかとした。この結果は、P(AA-co-BA) 中の AA セグメントが CμC に対して、また BA セグメントが PP に対して親和性を示し、結果として化学特性の異なる両者に対して相互作用を示すことで、界面接着力が発現したものと推定された。

## 第2節 結論

VASP 法は、溶剤フリーで環境低負荷プロセスであり、ガス状モノマーの特性を活かして微細で複雑な構造体に対してもその表面改質が可能であることをベースに、光制御を高度に組み合わせることによって、物質表面に自在な機能性デザインを構築することが可能である。また、気相共重合におけるモノマー反応性比を評価した結果、液相での共重合特性とは異なり、成長末端とガスモノマー分子との相互反応性の違いのみならず、気相重合の反応過程における基盤表面とモノマー分子との親和性などが関与している。さらに、その共重合特性を活かして、化学特性の異なる 2 相界面の接着に寄与する共重合体を基盤表面で直接合成することができ、複合体の機械的強度特性向上に寄与することができる。

## 第3節 今後の課題と提言

本研究では、VASP を光で自在に制御する技術、VASP の共重合特性、さらに反応基盤との相互作用に関し検討し、VASP を用いた物質表面改質に対し幅広い可能性を提示した。これらの技術をさらに深耕し展開していくことで、より微細で複雑な表面や界面への応用が可能となり、新規で高付加価値なアプリケーションをより幅広く、より進化したものに発展できると考えられる。

本研究の発展は、従来の表面改質技術／プロセスを一新しうる可能性を有し、環境低負荷な新しい高機能なデバイス開発が可能となり、併せて、地球環境への負荷を低減できるものとする。



## 研究成果一覧

### 公表論文：

1. S. Gomi, Y. Ando, and H. Nishida, Auto-Drawing and Functionalization by Vapor-Phase Assisted Polymerization on Solid Surface. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 29, No.1, 17-23 (2016). (第2章の内容に相当)
2. S. Gomi, S. Iwakiri, and H. Nishida, Copolymerization Behavior of Vinyl Monomers in Vapor-Phase Assisted Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, in preparation. (第3章の内容に相当)
3. S. Gomi, F. Koga, and H. Nishida, Surface Modification of Nano and Micro Cellulose Fivers by Vapor-Phase Assisted Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, in preparation. (第4章の内容に相当)

### 参考公表論文：

1. H.Nishida, S. Gomi, and H. Ariffin, Lignin-Coated Short Bamboo Prepared by Super-Heated Steam Treatment for Antistatic Bio-composites. *Lignocellulose*, submitted.

### 学会発表：

#### 国内学会

1. 学会名 : 第27回中国四国支部高分子若手研究会 (山口県, 11月, 2012年)  
発表題目 : 気相重合法を利用した光描画技術の開発  
発表者 : 五味 慧, 安藤 義人, 西田 治男
2. 学会名 : 第2回グリーンケミストリー研究会シンポジウム (東京都, 8月, 2013年)  
発表題目 : 光気相重合によるゼロエミッション型微細表面機能制御  
発表者 : 五味 慧, 安藤 義人, 檜原 弘之, 西田 治男
3. 学会名 : 第62回高分子討論会 (石川県, 9月, 2013年)  
発表題目 : 光気相重合法を用いた表面デザイン  
発表者 : 五味 慧, 安藤 義人, 西田 治男

4. 学会名 : 第3回グリーンケミストリー研究会シンポジウム (東京都, 8月, 2014年)  
 発表題目 : 気相重合による多機能型微細表面デザイン  
 発表者 : 五味 慧, 安藤 義人, 西田 治男
5. 学会名 : 第63回高分子討論会 (長崎県, 9月, 2014年)  
 発表題目 : 光による表面気相重合法を用いた微細描画デザイン  
 発表者 : 五味 慧, 安藤 義人, 西田 治男
6. 学会名 : 第4回グリーンケミストリー研究会シンポジウム (東京都, 8月, 2015年)  
 発表題目 : 光による表面気相重合法を用いた微細描画デザイン  
 発表者 : 五味 慧, 安藤 義人, 西田 治男
7. 学会名 : 第5回グリーンケミストリー研究会シンポジウム (東京都, 8月, 2016年)  
 発表題目 : 気相重合法によるセルロース表面の改質  
 発表者 : 五味 慧, 西田 治男
8. 学会名 : プラスチックリサイクル化学研究会 第19回討論会 (東京都, 9月, 2016年)  
 発表題目 : セルロースナノファイバー複合材料化に向けた気相表面重合法によるセルロース表面の改質  
 発表者 : 五味 慧, 西田 治男
9. 学会名 : 第65回高分子討論会 (神奈川県, 9月, 2016年)  
 発表題目 : 常圧フロー気相表面重合法によるセルロース表面の改質  
 発表者 : 五味 慧, 西田 治男

#### 国際学会

1. 学会名 : 1<sup>st</sup> Kyushu Institute of Technology – Universiti Putra Malaysia  
 International symposium on applied engineering and sciences  
 (Malaysia, October 2013)  
 発表題目 : Surface design by photo-vapor-phase-assisted surface polymerization  
 発表者 : Satoshi Gomi, Yoshito Andou, Haruo Nishida

2. 学会名 : 2<sup>nd</sup> Kyushu Institute of Technology – Universiti Putra Malaysia  
International symposium on applied engineering and sciences  
(Fukuoka, December 2014)  
発表題目 : Surface Design by Photo-Vapor-Phase Assisted Surface  
Polymerization  
発表者 : Satoshi Gomi, Yoshito Andou, Haruo Nishida
3. 学会名 : THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC  
BASIN SOCIETIES 2015 (Hawaii, December 2015)  
発表題目 : Surface Design by Photo-Controlled Vapor-Phase Assisted Surface  
Polymerization (Photo-VASP)  
発表者 : Satoshi Gomi, Yoshito Andou, Haruo Nishida

#### 受賞歴

##### 1. 優秀ポスター賞

学会名 : 第2回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム  
発表タイトル : 光気相重合によるゼロエミッション型微細表面機能制御  
発表者 : 五味慧、西田治男、安藤義人、檜原弘之  
学会会場 : 日本大学理工学部  
発表期日 : 2012 年 8 月 5 日.

##### 2. 優秀ポスター賞

学会名 : 第5回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム  
発表タイトル : 気相重合法によるセルロース表面の改質  
発表者 : 五味慧、西田治男  
学会会場 : 日本大学理工学部  
発表期日 : 2016 年 8 月 8 日.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、様々な御助言やご指導を賜りました九州工業大学大学院 生命体工学研究科 西田 治男教授に心から感謝いたします。また、実験の方向性を示していただき、さらに私の誤りの訂正や適切な助言をして下さった九州工業大学大学院 生命体工学研究科 安藤 義人准教授、脇坂 港准教授、金沢工業大学 革新複合材料研究開発センター 附木 貴行研究員にも心から感謝いたします。